



(21)申請案號：102110156

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09C1/02 (2006.01) C09C3/10 (2006.01)  
B41M5/50 (2006.01) D21H21/14 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/23 歐洲專利局 12 161 144.6  
2012/03/30 美國 61/617,721

(71)申請人：歐亞發展公司(瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)  
瑞士

(72)發明人：倫奇 山繆 RENTSCH, SAMUEL (CH)；葛拉德 丹尼爾 E GERARD, DANIEL E.  
(US)；布利 馬蒂斯 BURI, MATTHIAS (CH)；傑恩 派翠克 A C GANE,  
PATRICK A. C. (GB)；庫卡摩 偉薩 KUKKAMO, VESA (FI)

(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：28 項 圖式數：4 共 76 頁

(54)名稱

顏料之製備

PREPARATION OF PIGMENTS

(57)摘要

本發明關於包含碳酸鈣的水性組合物，用於製備此種包含碳酸鈣的水性組合物的方法以及包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用以及作為紙張之填充劑的用途。

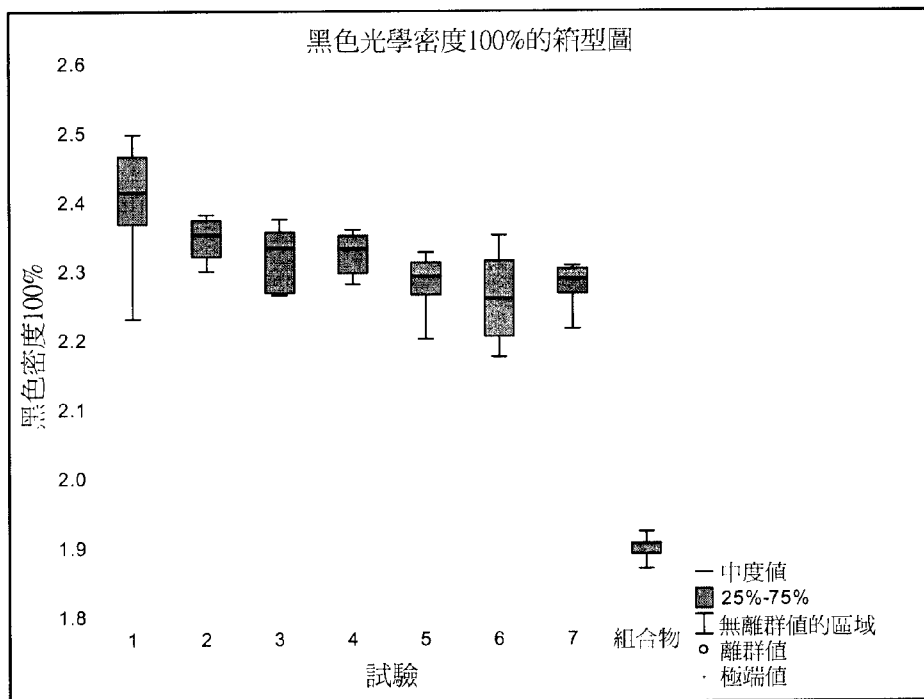


圖 1



(21)申請案號：102110156

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09C1/02 (2006.01) C09C3/10 (2006.01)  
B41M5/50 (2006.01) D21H21/14 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/23 歐洲專利局 12 161 144.6  
2012/03/30 美國 61/617,721

(71)申請人：歐亞發展公司(瑞士) OMYA DEVELOPMENT AG (CH)  
瑞士

(72)發明人：倫奇 山繆 RENTSCH, SAMUEL (CH)；葛拉德 丹尼爾 E GERARD, DANIEL E.  
(US)；布利 馬蒂斯 BURI, MATTHIAS (CH)；傑恩 派翠克 A C GANE,  
PATRICK A. C. (GB)；庫卡摩 偉薩 KUKKAMO, VESA (FI)

(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：28 項 圖式數：4 共 76 頁

(54)名稱

顏料之製備

PREPARATION OF PIGMENTS

(57)摘要

本發明關於包含碳酸鈣的水性組合物，用於製備此種包含碳酸鈣的水性組合物的方法以及包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用以及作為紙張之填充劑的用途。

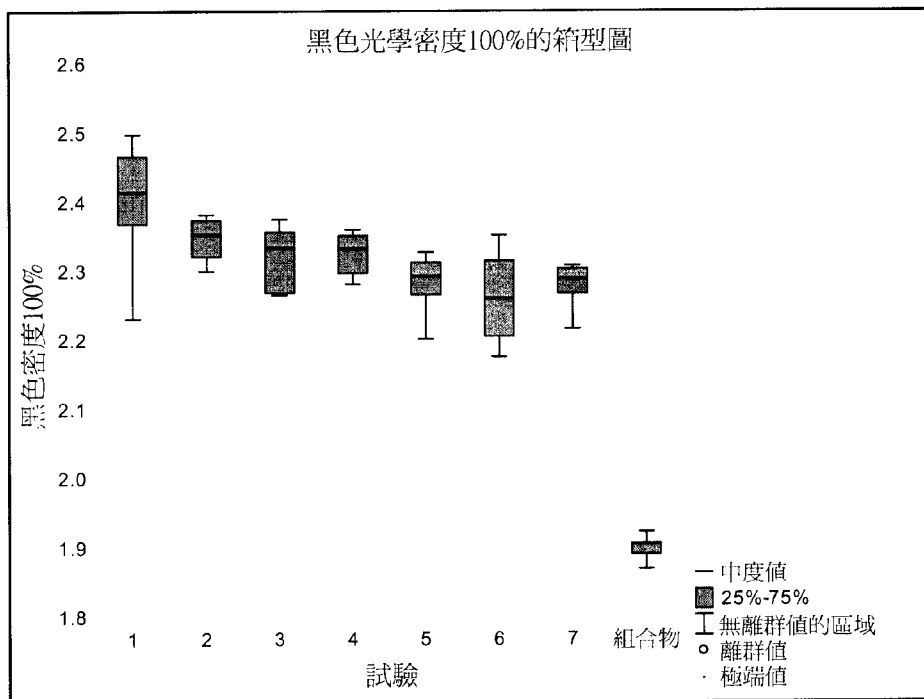


圖 1

# 發明摘要

※ 申請案號：102110156

※ 申請日：102.3.22

※IPC 分類：

C09C 1/02 (2006.01)

3/10 (2006.01)

BK1M 5/00 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

顏料之製備

Preparation of pigments

## 【中文】

本發明關於包含碳酸鈣的水性組合物，用於製備此種包含碳酸鈣的水性組合物的方法以及包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用以及作為紙張之填充劑的用途。

## 【英文】

The present invention relates to an aqueous calcium carbonate containing composition, to methods for producing such aqueous calcium carbonate containing compositions and to the use of the aqueous calcium carbonate containing composition in paper, paper coating, plastics and/or paint applications and as filler in paper.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【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)

顏料之製備

Preparation of pigments

本發明關於包含碳酸鈣的水性組合物，用於製備此種包含碳酸鈣的水性組合物的方法以及包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗料、塑膠及/或塗料應以及作為紙張之填充劑的用途。

實際上，水性製備物以及特別為水不溶性固體例如包含碳酸鈣材料的懸浮液被廣泛地用於紙張、塗料、橡膠以及塑膠工業作為塗層、填充劑、延展劑以及顏料用於造紙以及水性漆與塗料。例如，碳酸鈣、滑石或高嶺土的懸浮液或漿料被大量用於紙張工業作為填充劑及/或作為經塗佈紙張的製備物之組分。典型水不溶性固體的水性製備物的特徵為其包含水、水不溶性固體化合物以及視需要進一步添加劑例如分散劑，其係為懸浮液或漿料形式。可被用作此類製備物中例如分散劑及/或研磨助劑的水溶性聚合物以及共聚物例如記載於 US5,278,248。

特別地，包含碳酸鈣的組合物廣泛地用於塗佈適合作為紙張產物上承載物的彩色調配物。此種紙張產物係供多目的使用，例如噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷以及平版印刷等。然而，特別的，調整光學及機械性質供用作紙張噴墨印刷應用的塗佈彩色組合物成為一項挑戰，因為油墨係濕式印制且因此必須快速流入基質紙張本體，但是同時必須提供適合

的印刷品質而造成明亮且強烈彩色以及最小印刷滲出(bleed)。此外，噴墨技術大量用於商業應用例如製造雜誌、報紙、教科書等，且因此必須適合連續能夠快速及大量印刷的紙張輸送系統。

在此方面，多項用於改良作為紙張上承載物之塗佈彩色組合物的機械及/或光學性質已被建議。例如，WO 99/06219 A1 關於一種表面處理用於噴墨印刷片基材的組合物，該組合物包含二價金屬鹽，該鹽係可溶於約 pH 7 至約 pH 9 的水性上漿介質，該水性上漿介質進一步包含載劑及上漿劑。

US 2011/0281042 A1 關於一種用於製備印刷紙張的方法，其包含製備吸收印墨的表面塗佈組合物，其包含光學增亮劑(OBA)，聚乙烯醚(PVOH)以及水溶性二價鹽，其中 PVOH 以及 OBA 在鹽之前被添加於塗層，以及將該塗佈組合物施用於該紙張至少一表面上；以及表面塗佈組合物，其包含經保護的 OBA 以及水溶性二價鹽。

WO 2009/095697 A1 關於一種與噴墨印表機連合使用的經塗佈的片產物，其包含至少一表面上帶有塗層的基材，其特徵在於塗層包括(i)碳酸鈣的顏料；(ii)組分(i)的黏結劑，其包含主要比例的側鏈中帶有-O-，-CO-，-OCO-及/或-COO-基團的聚合物；以及(iii)至少在該塗層的表面上的 II 族，III 族或過渡金屬的水溶性鹽。

WO 2009/012912 A1 關於噴墨紙張以及其製備，包括至少一影像接收塗佈層以及至少一在該影像接收塗佈層之下、在紙張基材上的預塗佈層，其中該預塗佈層包含 100 份乾重量的顏料部分，其係由 20-75 份乾重量微細顆粒碳酸鈣及/或高嶺土；10-70 份乾重量的至少一種微細顆粒二氧化矽及/或微細顆粒研磨碳酸鈣，其因為經過一或多個介質至  $H_3O^+$  離子提供者的以及

視需要額外的氣態二氧化碳處理而具有表面及內構造改良；以及 0-30 份之額外微細顆粒顏料、4-20 份乾重量黏結劑部分、0-6 份乾重量添加劑；以及影像接收塗佈層包含 100 份乾重量顏料部分，其係由 50-100 份乾重的至少一種微細顆粒二氧化矽；0-50 份乾重量的微細顆粒聚合物顏料；以及 0-30 份額外的微細顆粒顏料、2-10 份乾重量的黏結劑、0-3 份乾重量的添加劑組成。

WO 2011/019866 A1 關於噴墨記錄介質以及用於形成噴墨記錄介質的塗佈組合物。特別的是，紙張塗佈包含第一顏料以及第二顏料之組合。

US 2004/019148 A1 關於微陰離子以及水溶性共聚物的用途，其係用作分散劑及/或協助水性懸浮液中顏料及/或礦物填充劑研磨的試劑，其一方面對該填充劑及/或顏料的水性懸浮液提供低 Zeta 電位以及另一方面提供該懸浮液靜電立體阻礙穩定效。

WO 99/06219 A1 關於一種用於表面處理用於噴墨印刷的片基材的組合物，該組合物包含二價金屬鹽，該鹽可溶於約 pH 7 至約 pH 9 的水性上漿介質，該水性上漿介質進一步包含載劑以及上漿劑。

特別的，氯化鈣在包含含有碳酸鈣材料之水性組合物在用於增進印刷品質例如光澤、印刷密度以及色斑的用途，因為噴墨印刷有特定缺點。

在此方面，在含碳酸鈣的材料的水性組合物的製備物中，習此技藝人士通常必須選擇及導入添加劑以調節一或多種此種組合物的特徵。例如，如果加入相應的分散劑，高固體含量的水性組合物僅可被加工。

添加分散劑例如聚丙烯酸鈉或聚磷酸鈉影響水性組合物中碳酸鈣顆粒的表面電荷，因為它會在顆粒上產生負電荷。

然而，此種分散的包含碳酸鈣的水性組合物與氯化鈣結合對製備塗佈彩色組合物期間，其儲存以及後續用途造成嚴重問題。如果此種包括負電固體顆粒之包含碳酸鈣的水性組合物與氯化鈣或其他二價或三價鹽接觸，水性組合物中形成聚集以及絮凝顆粒，其可能導致不要的效應例如嚴重黏度增加及/或酸敏感材料部分溶解於組合物中。

隨著水性組合物中碳酸鈣及/或氯化鈣含量增加，此問題會愈形嚴重，且在具有高固體含量之包含碳酸鈣的水性組合物，亦即具有大於 45 重量%(組合物總重為基礎)之組合物，特別明顯。

因此，對提供比現存包含碳酸鈣的水性組合物更好性能且有效地增進經塗佈此種組合物之相應紙張產物之機械及光學性質的替代性包含碳酸鈣的水性組合物有持續性的需求。

據上所述，本發明的目的為提供適合作為供噴墨印刷應用之紙張上之承載物之包含碳酸鈣的水性組合物。本發明的進一步目的為提供適合作為供噴墨印刷應用之紙張上之承載物供塗佈彩色調配物使用的包含碳酸鈣的水性組合物，其特別能夠使得快速且大量印刷。本發明的另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物包含相當大量之二價或三價陽離子的鹽且提供高印刷品質。又另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物不會以無法接受的方式影響懸浮液的其他物理性質，例如機械性質。

又另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物確保機械與光學性質的優良平衡。本發明另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合

物，該組合物不僅減少或預防在組合物中形成絮凝顆粒，而且亦維持包含碳酸鈣的水性組合物的足夠黏度。

前述以及其他目的藉由而包含碳酸鈣的水性組合物而解決，該組合物包含

- a) 包含碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 10 重量%，
- b) 至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷(specific charge)- 5 至- 500 C/g(pH 8)，
- c) 視需要至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，以及
- d) 至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量至少 95 重量%溶於組合物中，以及

其中組合物具有 Brookfield 黏度低於 2500 mPa·s(25 °C)。

為了本發明目的，"包含碳酸鈣的材料"用語指的是包含以含有碳酸鈣的材料總乾重量為基礎為至少 80 重量%碳酸鈣的材料。

為了本發明目的，陰離子帶電"梳狀聚合物"用語意指梳狀聚合物，其係自主鏈(亦意指主要架構)，其被以自由酸或其鹽類形式(亦即以羧酸鹽離子形式)的碳酸基團及/或其他酸基團連接，以及包含聚環氧烷、視需要經烴鏈封端的側鏈所形成。聚環氧烷側鏈可經由酯鍵、醯胺鍵或其他鍵被鍵結至主鏈。除了碳酸基團以及聚環氧烷側鏈，進一步的官能基團或非官能基團可被鍵結至主鏈，例如帶正電官能基團如季銨基團。

應理解本發明所用"陰離子帶電"用語意指梳狀聚合物具有的總或淨電荷為負，亦即所有正電及負電的總體為負。換言之，聚合物必須具有過量之陰離子帶電官能基團或殘基。此意指本發明的陰離子帶電梳狀聚合物可包含正電以及帶負電官能基團或殘基，亦即陽離子以及陰離子官能基團或殘基，只要總或淨電荷為負，亦即梳狀聚合物為陰離子。例如，陰離子帶電梳狀聚合物可僅包含陰離子帶電官能基團或殘基或可包含陰離子帶電或陽離子帶電的官能基團或殘基，因此可具有兩性特性。

"比電荷(specific charge)"用語指的是特定聚合物中電荷量且係 pH 值為 8 時以 C/g 特定。比電荷可由用陽離子聚合物予以滴定直到比電荷 pH 值為 8 時變成 0 而決定。

應理解"乾"用語為包含碳酸鈣的材料具有相對於含碳酸鈣的材料的重重量小於 0.3%重量。水%係根據 Coulometric Karl Fischer 測定法加以測定，其中包含碳酸鈣的材料被加熱至 220°C，且以蒸氣釋出且使用氮氣流(100 毫升/分鐘)被分離的水含量在 Coulometric Karl Fischer 單元中被測定。

根據本發明另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，

- e) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中以及，
- f) 使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 a)的水接觸，
- g) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，
- h) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，視需要使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 d)至少一種黏結劑接觸，以及
- i) 在步驟 g)之前或之後，較佳在步驟 g)之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

根據本發明另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- e) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，

- f) 以任何順序混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- g) 分散及/或研磨步驟 f)所得懸浮液，
- h) 視需要使步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液與步驟 d)至少一種黏結劑接觸，
- i) 在步驟 g)之後使步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸或在步驟 h)之後使步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

根據本發明另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，
- e) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)至少一種二價或三價陽離子的鹽，
- g) 使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 a)的水接觸，
- h) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 f)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，

- i) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後，視需要使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

根據本發明又另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，以，
- e) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸，
- g) 以任何順序混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 f)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- h) 分散及/或研磨步驟 g)所得懸浮液，
- i) 視需要使步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

較佳者，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與進一步添加劑例如固定助劑(固定助劑)如以二烯丙基二烷基銨鹽或聚伸乙亞胺為基礎的陽離子均聚合物。進

一步較佳者，組合物以組合物的總乾重量為基礎具有的固體含量自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。亦較佳者，組合物的 Brookfield 黏度為自 50 至 2500 mPa·s (25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(25°C)。

根據本發明又另一方面，提供一種包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用的用途。根據本發明又另一方面，提供一種包含碳酸鈣的水性組合物在作為紙張填充劑的用途。較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物係作為噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷及/或平版印刷，較佳為等噴墨數位印刷之承載物。

#### 【圖式說明】

圖 1 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的黑色光學密度。

圖 2 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的彩色(CMY)光學密度。

圖 3 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的黑色印墨起斑(mottling)。

圖 4 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的彩色(藍色)印墨起斑。

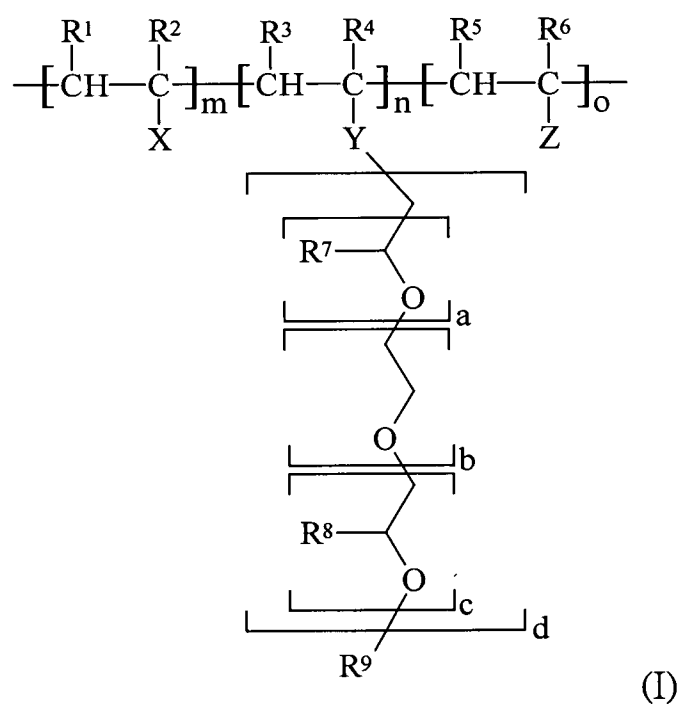
本發明有利的具體實例係如相應後附申請專利範圍所定義。

根據本發明一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有固有

黏度為 5 至 500 毫升/克範圍，較佳在 10 至 400 毫升/克以及最佳在 20 至 300 毫升/克範圍。

根據本發明另一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷為自-10 C/g 至-500 C/g (pH 8)，較佳為自-10 C/g 至-300 C/g (pH 8)，更佳為自-10 C/g 至-150 C/g (pH 8)，甚至更佳為自-10 C/g 至-135 g/C (pH 8)，以及最佳為自-10 C/g 至-100 C/g (pH 8)。

根據本發明另一個具體實例，其中至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含式(I)的結構單元



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  獨立地選自氫或烷基，較佳具有 1 至 40 個碳原子，

X 係帶負電官能基團，

Y 代表官能連結基團，其係獨立選自由醚、酯、胺基甲酸酯以及醯胺基團

組成之群，

Z 係帶正電官能基團，

R<sup>7</sup> 以及 R<sup>8</sup> 係獨立選自氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，

R<sup>9</sup> 係選自氫或具有 1 至 40 個碳原子的烷基，

a、b、c 以及 d 係具有自 5 至 150 數值的整數，且 a、b、c 或 d 中至少一個具有大於 0 的數值，以及

n、m 以及 o 係經選擇使得陰離子帶電聚合物具有比電荷自 -5 C/g 至 -500 C/g (pH 8)。

根據本發明一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含

- a) 以單體總量為基礎，5 重量%至 40 重量%，較佳 5 重量%至 20 重量%的(甲基)丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，60 重量%至 95 重量%，較佳 80 重量%至 95 重量%的至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係各自具有自 0 至 150 數值之整數且  $\alpha$  或  $\beta$  至少一者具有大於 0 之數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

根據本發明另一個具體實例，組合物包含至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其量以組合物的總乾重量為基礎為自 0.01 至 10 重量%，較佳自 0.05 至 5 重量%，更佳自 0.1 至 3 重量%，又更佳自 0.15 至 2.5 重量%且最佳自 0.2 至 2 重量%或自 0.15 至 1.75 重量%。

根據本發明又另一個具體實例，包含碳酸鈣的材料係研磨碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

根據本發明一個具體實例，包含碳酸鈣的材料具有重量中值粒徑  $d_{50}$  自 0.1 至 100  $\mu\text{m}$ ，自 0.25 至 50  $\mu\text{m}$ ，或自 0.3 至 5  $\mu\text{m}$ ，較佳自 0.4 至 3.0  $\mu\text{m}$ 。

根據本發明另一個具體實例，組合物包含包含碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

根據本發明又一個具體實例，黏結劑係選自包含聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、澱粉、蛋白質例如酪蛋白、纖維素以及纖維素衍生物例如乙基羥基乙基纖維素及/或羧甲基纖維素以及其混合物之組群，較佳者，黏結劑係選自聚乙烯醇以及聚乙烯乙酸酯。

根據本發明一個具體實例，組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 2.5 以及 20 重量%之間，較佳介於 5 以及 17 重量%之間以及最佳介於 12 以及 16 重量%之間。

根據本發明另一個具體實例，至少一種二價或三價陽離子的鹽係選自二價或三價陽離子的氯化物鹽，二價或三價陽離子的溴化物鹽，二價或三價陽離子的硫酸鹽以及其混合物，較佳為二價或三價陽離子的氯化物鹽。

根據本發明又另一個具體實例，至少一種二價或三價陽離子的鹽係二價或三價陽離子的氯化鹽，其係選自包含氯化鈣，氯化鎂、氯化鋇、氯化鋅、氯化錳以及其混合物之組群，較佳為氯化鈣。

根據本發明一個具體實例，組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 3 以及 17 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，更佳介於 5 以及 15 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，更佳者介於 6 以及 13 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中以及最佳者介於 7 以及 12 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。

根據本發明另一個具體實例，組合物包含進一步添加劑例如固定助劑如以單體單元為基礎之陽離子均聚合物，例如二烯丙基二烷基銨鹽以及聚伸乙亞胺。

根據本發明另一個具體實例，組合物具有固體含量以組合物的總乾重量為基礎為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

根據本發明又另一個具體實例，組合物的 Brookfield 黏度為自 50 至 2500 mPa·s(25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(25°C) 以及最佳自 150 至 2000mPa·s(25°C)。

下文中為本發明進一步詳細內容，特別是前文所述包含碳酸鈣的水性組合物的組分。

本發明一項特定要求為包含碳酸鈣的水性組合物含量以組合物的總乾重量為基礎為至少 10 重量%的包含碳酸鈣的材料。

根據本發明一個具體實例，包含碳酸鈣的材料係研磨碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

本發明"研磨碳酸鈣" (GCC)的意義為得自於天然來源，例如石灰、大理石、方解石或白堊，並且經濕式及/或乾式處理例如研磨、篩選及/或分離，例如藉旋風分離器或分級機的碳酸鈣。

研磨碳酸鈣(GCC)的特徵例如一或多種大理石、石灰、白堊，及/或白雲石。根據本發明一個具體實例 GCC 係得自乾式研磨。根據本發明另一個具體實例，GCC 係得自於濕式研磨以及接續乾燥。

一般而言，研磨步驟可以任何傳統研磨裝置進行，例如，在使得細化主要來自輔助體的衝擊，亦即在一或多種球磨機、棒磨機、振動研磨機、輓碎機、離心衝擊研磨機、垂直珠磨機、磨碎機、針磨機、錘磨機、粉磨機、撕碎機、去塊機(de-clumper)、切割機或熟習此項技術者已知之其他該種設備，或可在使得進行自動研磨之條件下執行。如果包含碳酸鈣的材料包含濕式研磨的包含碳酸鈣的材料，研磨步驟可在使得產生自體研磨的條件下及/或藉水平球磨，及/或其他此類為習知此技藝人士熟知的方法進行。濕式加工研磨包含碳酸鈣的材料，如此獲致者可經習知方法洗滌以及脫水，例如藉絮凝、過濾或強迫蒸發乾燥。後續的乾燥步驟可以單一步驟進行，例如噴乾，或以至少二步驟進行。常見為此類碳酸鈣材料進行精選步驟(例如浮選、漂白或磁性分離步驟)以除去雜質。

「沉澱碳酸鈣」(PCC)在本發明之意義為合成材料，其一般藉由二氧化碳與石灰在水性環境中反應之後沉澱或藉由鈣及碳酸根離子來源沉澱於水中而獲得。PCC 可為六方方解石(vaterite)、方解石或文石。

沉澱碳酸鈣(PCC)特徵可為例如一或多種霰石狀、紅土狀及/或礦物形式。霰石通常為針狀形式，然而方解石屬於六方結晶系統。方解石可形成偏三角面體(scalenohedral)、稜柱狀、球狀以及菱形六面體形式。PCC 可以不同方式製備，例如藉由與二氧化碳進行沉澱，石灰鹼法(lime soda process)，或索耳末(Solvay)方法，其中 PCC 為製備氨的副產物。所得 PCC 漿料可以機械式除水以及乾燥。

"改質碳酸鈣" (MCC)在本發明的意義可為具有內部結構改質或表面反應產物的天然研磨或沉澱碳酸鈣的特徵。根據本發明一較佳具體實例，改質碳酸鈣為表面反應的碳酸鈣。

較佳者，至少一種包含碳酸鈣的材料包含研磨碳酸鈣(GCC)。

本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的材料包含研磨碳酸鈣以及沉澱碳酸鈣或改質碳酸鈣的混合物。

除了碳酸鈣，包含碳酸鈣的材料可包含進一步金屬氧化物例如二氧化鈦及/或三氧化鋁、金屬氫氧化物例如三氫氧化鋁、金屬鹽類例如硫酸鹽、矽酸鹽類例如滑石及/或高嶺土黏土及/或雲母、碳酸鹽例如碳酸鎂及/或石膏，緞光白以及其混合物。

根據本發明一個具體實例，以包含碳酸鈣的材料的總乾重量為基礎，包含碳酸鈣的材料中的碳酸鈣量為至少 80 重量%，例如至少 95 重量%，較佳介於 97 以及 100 重量%之間，更佳介於 98.5 以及 99.95 重量%之間。

額外或替代的，組合物包含的包含碳酸鈣的材料的量，以組合物的總乾重量為基礎，為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

根據本發明一個具體實例，包含碳酸鈣的材料具有重量中值粒徑  $d_{50}$  係自 0.1 至 100  $\mu\text{m}$ ，自 0.25 至 50  $\mu\text{m}$ ，或自 0.3 至 5  $\mu\text{m}$ ，較佳自 0.4 至 3.0  $\mu\text{m}$ ，如 Sedigraph 5120 所測者。

本案全文中，碳酸鈣材料的"粒徑"係由其粒徑分佈來描述。 $d_x$  值表示與粒子之  $x$  wt% 具有小於  $d_x$  之直徑相關的直徑。此意謂  $d_{20}$  值為粒徑中所有粒子之 20 wt% 小於該粒徑者，且  $d_{75}$  值為粒徑中所有粒子之 75 wt% 小於該粒徑者。因此  $d_{50}$  值為重量中值粒徑，亦即，所有粒子之 50 wt% 大於或小於此粒徑。除非另外指明，否則出於本發明之目的，粒徑表示為重量中值粒徑  $d_{50}$ 。為測定具有介於 0.4 以及 2  $\mu\text{m}$  之間之粒子的重量中值粒徑  $d_{50}$  值，可使用公司 Micromeritics, USA 之 Sedigraph 5120 裝置。

本發明另一項要求為包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種具有比電荷 -5 至 -500 C/g (pH 8) 的陰離子帶電梳狀聚合物。

自陰離子帶電梳狀聚合物係梳狀聚合物，其係由主鏈(亦稱為主要架構)以及至少一種連接於其上的側鏈所形成。

不被任何理論所束縛，咸信陰離子帶電梳狀聚合物由於其帶負電的主鏈(亦被稱為聚合物主要架構)之故被吸附弱正電碳酸鈣顆粒。再者，被吸附的陰離子帶電梳狀聚合物的側鏈造成顆粒間立體及/或滲透排斥，會導致包含碳酸鈣的材料漿料的立體及/或滲透穩定。

"至少一種"陰離子帶電梳狀聚合物用語意謂一或多種陰離子帶電梳狀聚合物可用於包含碳酸鈣的水性組合物中。

根據本發明一較佳具體實例，僅有一種陰離子帶電梳狀聚合物被用於含有包含碳酸鈣的材料的水性組合物。根據本發明另一個具體實例，至少

二種陰離子帶電梳狀聚合物的混合物被用於含有包含碳酸鈣的材料的水性組合物。

特別的，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷- 5 至-500 C/g(pH 8) 係必要的。較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10C/g 至 -500C/g(pH8)，較佳自 -10C/g 至 -300C/g(pH8) 以及最佳自 -10C/g 至 -150C/g(pH8)。例如，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10C/g 至-135 g/C(pH8)或自-10 C/g 至-100 C/g(pH8)。

本發明一較佳具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-20C/g 至-100C/g(pH8)，較佳自-30C/g 至-100C/g(pH8)以及最佳自-30C/g 至 -100C/g(pH8)。

額外的或替代的，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的特徵為固有黏度為 5 至 500毫升/克範圍，較佳在 10 至 400 毫升/克範圍以及最佳在 20 至 300 毫升/克範圍。

例如，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物特徵為固有黏度為 20 至 200 毫升/克範圍，較佳為 20 至 100 毫升/克範圍以及最佳為 20 至 50 毫升/克範圍。

特別的，較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷- 5 至- 500 C/g(pH8)以及 5 至 500毫升/克範圍的固有黏度。進一步較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10C/g 至-500C/g(pH8)以及固有黏度為 10 至 400 毫升/克範圍。又更佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10 C/g 至-300C/g(pH8)以及 20 至 300 毫升/克範圍的固有黏度。

本發明一較佳具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-20C/g 至-100C/g(pH8)以及 20 至 200毫升/克範圍的固有黏度，較佳者，至

少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-30 C/g 至-100 C/g(pH8)以及 20 至 100 毫升/克範圍的固有黏度，以及最佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-30C/g 至-100C/g(pH8)以及 20 至 50 毫升/克範圍的固有黏度。

至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的主鏈可包含不飽和單-或二碳酸或其他酸、不飽和碳酸酯、不飽和碳酸醯胺、烯丙基酯或乙烯基醚的共聚物。

一般而言，用於本發明的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物可得自於不飽和單或二-碳酸與不飽和碳酸酯、不飽和碳酸醯胺、烯丙基醚或乙烯基醚的共聚合反應，其中碳酸可以自由酸形式及/或以其鹽形式存在。

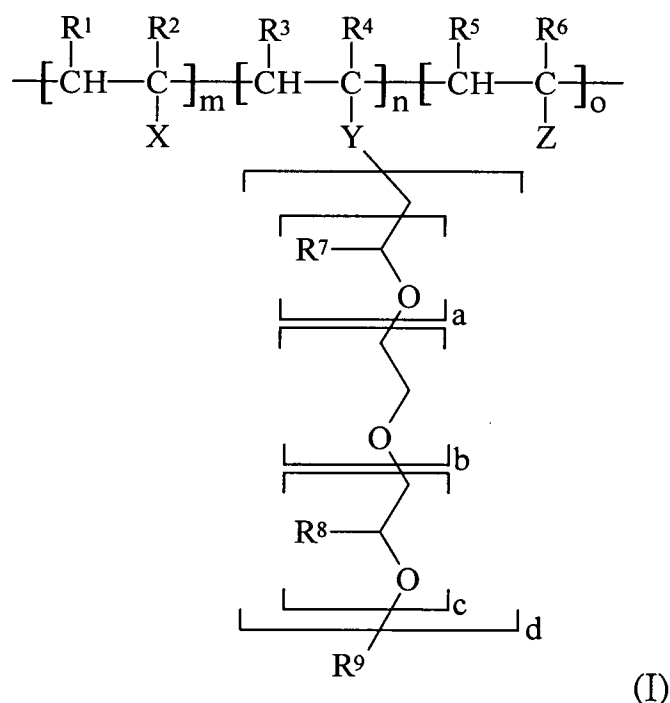
陰離子帶電梳狀聚合物的側鏈可包含經聚合的物含環氧化物化合物，例如，諸如環氧乙烷、環氧丙烷、1-環氧丁烷、苯基-環氧乙烷等。較佳者，聚醚側鏈包含聚環氧乙烷或聚環氧丙烷或混合的共聚物，其包含環氧乙烷以及環氧丙烷且在其自由端有羥基、一級胺基或具有 1 以及 40 個碳原子之間的烷基(為直鏈、支鏈或環狀，較佳為具有 1 以及 4 個碳原子之間的直鏈烷基)。聚合物中的碳酸基團或其他酸基團可被鹼金屬或鹼土金屬或其他二價或三價電子金屬離子、銨離子、有機銨基團或其混合物的鹽類部分或完全中和。

適用於本發明的陰離子帶電梳狀聚合物被記載於 US 2009/0199741 A1、US 6,387,176 B1、EP1136508 A1、EP1138697A1、EP 1189955 A1、以及 EP 0736553 A1。此等文獻揭示製備陰離子帶電梳狀聚合物的方法以及其在以礦物為基礎的黏結劑例如水泥的用途。適合的陰離子帶電梳狀聚合物亦敘述於產品手冊"SIKA V 係 coCrete<sup>®</sup>, selbstverdickender Beton SCC"，可在網址

www.sika.ch 取得。

可用於本發明的包含碳酸鈣的水性組合物的陰離子帶電梳狀聚合物實例為以下聚合物 MELFLUX<sup>®</sup> 或 MelPers<sup>®</sup> 系列，例如 MelPers<sup>®</sup> 2450( BASF (Trostberg, Germany))，ETHACRYL<sup>®</sup>M 分散劑(CoAtex, LLC (Chester, SC))，或 MIGHTYEG<sup>®</sup>分散劑(Kao Specialties Americas,LLC, (High Point, NC))。

根據一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含式(I)的結構單元



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 以及 R<sup>6</sup> 係獨立選自氫或烷基，較佳具有 1 至 40 個碳原子，

X 係帶負電官能基團，

Y 代表官能連結基團，其係獨立選自由醚、酯、胺基甲酸酯以及醯胺組成

之群組，

Z 係帶正電官能基團，

$R^7$  以及  $R^8$  係獨立選自氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，

$R^9$  係選自氫或具有 1 至 40 個碳原子的烷基，

a、b、c 以及 d 為具有自 5 至 150 數值的整數，以及 a、b、c 或 d 中至少一種具有大於 0 的數值，以及

n、m 以及 o 經選擇，使得陰離子帶電聚合物具有比電荷自 -5 C/g 至 -500 C/g (pH8)。

具有 1 至 40 個碳原子的烷基的實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、正己基、癸基、十八基。烷基可經一或多個鹵基取代基取代，例如 F、Cl 或 Br，及/或一或多個丙烯氧基、胺基、醯胺、醛、羧基、氰基、環氧基、羥基、酮、甲基丙烯氧基、硫醇基、磷酸、磺酸或乙烯基團取代基取代。

根據本發明一個具體實例， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  係獨立選自氫或烷基，其具有 1 至 20 個碳原子，較佳 1 至 10 個碳原子，以及更佳 1 至 6 個碳原子。根據本發明的具體實例， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  係獨立選自氫或甲基。根據本發明另一個具體實例， $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  係氫。根據本發明又另一個具體實例， $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  中一或多種係 X。

根據本發明一個具體實例，X 包含酯、醯胺，或醚官能基。根據本發明較佳具體實例，X 係選自由磷酸、磷酸、硫酸、磺酸、羧酸基團以及其混合物組成之群組。

根據本發明一個具體實例，Y 代表官能連結基團，其係獨立選自由磷

酸酯、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯、羧酸酯、磷酸醯胺、磷酸醯胺、硫酸醯胺、磺酸醯胺以及羧酸醯胺基團組成之群組。

根據本發明一個具體實例，Z 代表季銨基團。

根據本發明一個具體實例，R<sup>9</sup> 係直鏈或支鏈烷基鏈，其具有 1 至 28 個、較佳 1 至 18 個、更佳 1 至 6 個以及最佳 1 至 3 個碳原子。根據較佳具體實例，R<sup>9</sup> 係氫或甲基。

根據一個具體實例，a 及/或 b 及/或 c 具有自 7 至 120 的數值。根據本發明另一個具體實例，a、b、c 以及 d 經選擇使得  $5 \leq (a+b+c) \cdot d \leq 150$ ，較佳使得  $10 \leq (a+b+c) \cdot d \leq 80$ 。

根據本發明一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含以陰離子帶電梳狀聚合物的結構單元總量為基礎至少 90Mol-% 式(I)結構單元，較佳至少 95 Mol-%，更佳至少 98Mol-%，以及最佳 99 Mol-%。根據本發明另一個具體實例，陰離子帶電梳狀聚合物由式(I)結構單元組成。

額外或替代的，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物可經選擇使得其包含

- a) 以單體總量為基礎，5 重量%至 40 重量%的(甲基)丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，60 重量%至 95 重量%的至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

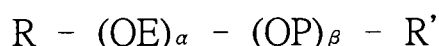
$\alpha$  以及  $\beta$  係具有自 0 至 150 數值的整數且  $\alpha$  或  $\beta$  中至少一者 具有大於 0

的數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

本發明一較佳具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物可經選擇使得其包含

- a) 以單體總量為基礎，5 重量%至 20 重量%的(甲基)丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，80 重量%至 95 重量%的至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

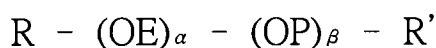
OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係具有自 0 至 150 數值的整數且  $\alpha$  或  $\beta$  中至少一者 具有大於 0 的數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含

- a) 以單體總量為基礎，5 重量%至 40 重量%，較佳 5 重量%至 20 重量%的丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，60 重量%至 95 重量%，較佳 80 重量%至 95 重量%的至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基

團，

OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係具有自 0 至 150 數值的整數且  $\alpha$  或  $\beta$  中至少一者 具有大於 0 的數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含

- a) 以單體總量為基礎，5 重量%至 40 重量%，較佳 5 重量%至 20 重量%的甲基丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，60 重量%至 95 重量%，較佳 80 重量%至 95 重量%的至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係具有自 0 至 150 數值的整數且  $\alpha$  或  $\beta$  中至少一者 具有大於 0 的數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

根據本發明的具體實例，R 代表甲基丙烯酸酯官能基團。

具有 1 至 4 個碳原子的烷基實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基。烷基可被一或多個鹵基團取代基所取代，例如 F、Cl 或 Br，及/或被一或多個丙烯氧基、胺基、醯胺、醛、羧

基、氰基、環氧基、羥基、酮、甲基丙烯氧基、硫醇基、磷酸、磺酸或乙炔基取代基所取代。

根據本發明一個具體實例，R'係選自氫以及甲基。較佳者，R'係氫。

根據本發明一個具體實例， $\alpha$  或  $\beta$  具有自 25 至 150，較佳自 50 至 150 以及最佳自 75 至 150 的數值。例如， $\alpha$  或  $\beta$  具有自 100 至 125 的數值。較佳者， $\alpha$  具有自 25 至 150，較佳自 50 至 150 以及最佳自 75 至 150 的數值。

如果  $\alpha$  具有自 25 至 150，較佳自 50 至 150 以及最佳自 75 至 150 的數值， $\beta$  較佳具有 0 的數值。

根據本發明一個具體實例，每一個  $\alpha$  以及  $\beta$  具有自 1 至 125，較佳自 1 至 100 以及最佳自 1 至 75 的數值。例如，每一個  $\alpha$  以及  $\beta$  具有自 10 至 50 的數值。較佳者  $\alpha$  具有自 1 至 100，較佳自 1 至 50 以及最佳自 1 至 25 的數值以及  $\beta$  具有自 1 至 125，較佳自 10 至 100 以及最佳自 25 至 75 的數值。

根據本發明另一個具體實例， $\alpha$  以及  $\beta$  經選擇使得 $(\alpha + \beta)$ 的總數值為 1 至 150，較佳自 25 至 150，更佳自 50 至 150 以及最佳自 50 至 125。

一般而言，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的平均分子量  $M_w$  變化範圍廣且典型介於 10 000 以及 10 000 000 克/莫耳之間，較佳介於 20 000 以及 7 500 000 克/莫耳之間以及最佳介於 30 000 以及 5 000 000 克/莫耳之間。

一般而言，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的平均分子量  $M_w$  變化範圍廣且典型介於 10 000 以及 10 000 000 克/莫耳之間，較佳介於 15000 以及 7500000 克/莫耳之間，更佳介於 20 000 以及 5000000 克/莫耳之間，又更佳

介於 25000 以及 1000000克/莫耳之間，以及最佳介於 30 000 以及 150000克/莫耳之間。

再者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的碳酸基團及/或其他酸基團較佳係以其自由酸或鹽類之形式存在。本發明一較佳具體實例，以酸基團總量為基礎，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的至少 25 重量%、更佳至少 35 重量%以及最佳至少 45 重量%碳酸基團及/或其他酸基團係為鹽形式。例如，以酸基團總量為基礎，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物介於的 45 以及 55 重量%，或約 100 重量%碳酸基團及/或其他酸基團係為鹽形式。較佳者，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的碳酸基團及/或其他酸基團係經鈉中和。

本發明一較佳具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物被加入包含碳酸鈣的水性組合物使得組合物包含以組合物的總乾重量為基礎之量為自 0.01 至 10 重量%至少一種陰離子帶電梳狀聚合物。較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物包含以組合物的總乾重量為基礎之量為自 0.05 至 5 重量%，更佳自 0.1 至 3 重量%以及又更佳自 0.15 至 2.5 重量%至少一種陰離子帶電梳狀聚合物。例如，包含碳酸鈣的水性組合物包含以組合物的總乾重量為基礎之量為 0.2 至 2 重量%或自 0.15 至 1.75 重量%至少一種陰離子帶電梳狀聚合物。

視需要，包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%。

"至少一種"黏結劑用語意謂一或多種黏結劑可存在於含水性碳酸鈣的組合物中。

根據本發明一個具體實例，僅有一種黏結劑存在於含有包含碳酸鈣的

材料的水性組合物。根據本發明另一個具體實例，至少二種黏結劑的混合物存在於含有包含碳酸鈣的材料的水性組合物。

本發明一較佳具體實例，至少一種黏結劑係選自包括聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、澱粉、蛋白質例如酪蛋白、纖維素以及纖維素衍生物例如乙基羥基乙基纖維素及/或羧基甲基纖維素，以及其混合物之組群。較佳者，至少一種黏結劑係選自聚乙烯醇以及聚乙烯乙酸酯。

如果至少一種黏結劑包含至少二種黏結劑的混合物，一種黏結劑較佳為聚乙烯醇或聚乙烯乙酸酯且另外黏結劑為澱粉。

關於至少一種黏結劑在包含碳酸鈣的水性組合物中之量，應注意只要達到充分黏結能力，該量可在廣泛範圍內變化。然而，較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 2.5 以及 20 重量%之間，以及較佳介於 5 以及 17 重量%之間。例如，包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 12 以及 16 重量%之間。

本發明的一項特定要求為包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間。

二價或三價陽離子"至少一種"鹽用語意謂二價或三價陽離子的一或多種鹽可存在於包含碳酸鈣的水性組合物。

根據本發明一較佳具體實例，僅有一種二價或三價陽離子的鹽存在於水性含有包含碳酸鈣的材料漿料。根據本發明另一個具體實例，至少二種二價或三價陽離子的鹽的混合物係存在於含有包含碳酸鈣的材料的水性

漿料。

"二價陽離子的鹽"用語在本發明的意義為具有二價的陽離子，例如具有二價的金屬陽離子。

"三價陽離子的鹽"用語在本發明的意義為具有三價的陽離子，例如具有三價的金屬陽離子。

例如，至少一種二價或三價陽離子的鹽係選自二價或三價陽離子的氯化物鹽，二價或三價陽離子的溴化物鹽，二價或三價陽離子的硫酸鹽以及其混合物。

本發明一較佳具體實例，至少一種二價或三價陽離子的鹽為二價或三價陽離子的氯化物鹽。較佳者，至少一種二價或三價陽離子的鹽為二價或三價陽離子的氯化物鹽，其係選自包含氯化鈣、氯化鎂、氯化鋇、氯化鋅、氯化錳以及其混合物之群組。較佳者，至少一種二價或三價陽離子的鹽為氯化鈣。

本發明一較佳具體實例，至少一種二價或三價陽離子的鹽被加入包含碳酸鈣的水性組合物，使得組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。

"經溶解"用語在本發明的意義為系統中未觀察到溶劑中有至少一種二價或三價陽離子的鹽的連續固體顆粒。組合物內二價或三價陽離子的溶解鹽之量可由以下方法測定：

1. 取第一組合物樣品，過濾樣品以萃取至少一些水相，以及以習知方式(例如藉由離子層析)測量水相的二價或三價陽離子的鹽的離子含量；
2. 對相同組合物取第二樣品，用去離子水將第二樣品稀釋 2 倍(以組合物中總水量為基礎)，過濾該樣品以萃取至少一些水相，然後藉由與上述關於第一樣品的相同方法測量二價或三價陽離子的鹽的離子含量，將結果乘上 2 倍，以及比較此結果與第一樣品的結果。

當第一樣品的結果為第二樣品結果的 95 % 範圍內，根據本案的定義，此意謂所有鹽被溶解。

較佳者，包含碳酸鈣的組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 3 以及 17 重量%之間，較佳介於 5 以及 15 重量%之間以及又更佳介於 6 以及 13 重量%之間，以組合物的總乾重量為基礎，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。例如，包含碳酸鈣的水性組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為自 7 以及 12 重量%，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。

視需要，包含碳酸鈣的水性組合物包含進一步的添加劑。

本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的水性組合物包含以單體單元為基礎之陽離子均聚合物，例如二烯丙基二烷基銨鹽或聚伸乙亞胺。

本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的水性組合物包含額外的分散劑，例如聚丙烯酸酯。在本發明另一較佳具體實例中，包含碳酸鈣的水性組合物不含額外分散劑，例如聚丙烯酸酯。

包含碳酸鈣的水性組合物，以組合物的總乾重量為基礎，可具有固體含量自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

本發明的包含碳酸鈣的水性組合物可具有 pH 自 >6.5 至 11，較佳自 7.5 至 10.7，以及最佳自 8.5 至 10.3。

本發明的包含碳酸鈣的水性組合物特別特徵為相較於先前技藝所述組合物具有有利的 Brookfield 黏度。

因此要求包含碳酸鈣的水性組合物的 Brookfield 黏度低於 2.500 mPa·s(25°C)。本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的水性組合物具有的 Brookfield 黏度自 50 至 2500 mPa·s(25°C)，較佳自 25 至 2000 mPa·s(25°C)，更佳自 25 至 1500 mPa·s(25°C) 以及最佳自 150 至 2000 mPa·s(25°C)。

根據本發明，Brookfield 黏度係在攪拌 1 分鐘後藉由使用 RVT 模式 Brookfield™ 黏度計(溫度為約 25°C)以及轉速 100rpm (每分鐘轉數)並配合適當 N° 1 至 5 號轉針進行測量。

較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物係為懸浮液形式。

"懸浮液"或"漿料"在本發明的意義包含不溶的固體及水，以及視需要進一步添加劑，且通常包含大量固體，且因此更具黏性，且可能比其所形成的液體密度更高。

根據本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的水性組合物不包含具有大於 -700 C/g(pH8) 的比電荷，例如大於 -500 C/g(pH8) 的添加劑。

本發明包含碳酸鈣的水性組合物的進一步優點在於維持經本發明組合物處理的紙張產物的光學性質例如光密度以及斑點(mottle)。

有鑑於水性含碳酸鈣的組合物，特別是由 Brookfield 黏度(25 °C 低於

2500 mPa·s)表示的突出的機械性質，本發明的包含碳酸鈣的水性組合物適合於廣泛種類的應用。

有鑑於如上述定義的關於水性碳酸鈣非常優良機械與光學性質的結果，本發明的進一步方面是該組合物在紙張、塑膠、塗料及/或農業應用的用途。本發明一較佳具體實例，包含碳酸鈣的水性組合物係用作噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷及/平版印刷的承載物，較佳為噴墨數位印刷的承載物。

根據本發明又另一方面，包含碳酸鈣的水性組合物，可作為紙張的填充劑。

根據本發明另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- e) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，
- f) 使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 a)的水接觸，
- g) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與

步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，

- h) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，視需要使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 d)至少一種黏結劑接觸，以及
- i) 在步驟 g)之前或之後，較佳在步驟 g)之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

根據方法步驟 f)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 a)的水接觸及/或根據方法步驟 g)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸及/或根據方法步驟 h)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 d)至少一種黏結劑接觸及/或根據方法步驟 i)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸，可以藉由任何為此技藝人士習知的方式完成。較佳者，此接觸可在混合及/或均質化及/或顆粒分離條件下進行。此技藝人士將根據其方法設備，改變此等混合及/或均質化及/或顆粒分離條件，例如混合速度、分離及溫度。

例如，混合及/或均質化可藉由犁刀混合機(犁刀混合機)完成。犁刀混合機的作用係藉由機械製備的流化床原理。犁頭刀片係靠近水平筒形捲筒的內壁旋轉並將混合物的組分送離產物床進入開放混合空間。即使在極短時間內處理極大批量，以機械方式產生的流化床亦確保徹底的混合效果。於乾燥運作時，切碎機及/或分散機係用於分散集塊(lump)。可用於本發明方法的設備可購自德國帕德博恩市(Paderborn)的 Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH 公司。

根據本發明一個具體實例，方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或方法步驟

h)及/或方法步驟 i)可藉由使用犁刀混合機進行。

根據範例具體實例，步驟 b)包含碳酸鈣的材料包含研磨碳酸鈣，其係得自於濕式研磨包含碳酸鈣的材料，以及方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或方法步驟 h)及/或方法步驟 i)係在濕式研磨包含碳酸鈣的材料以前及/或期間及/或之後進行。本發明一較佳具體實例，方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或方法步驟 h)及/或方法步驟 i)係在濕式研磨包含碳酸鈣的材料之後進行。

較佳者，包含碳酸鈣的材料的濕式研磨係在懸浮液中的分散劑或研磨助劑存在下進行。

根據本發明的變化方法的特徵為包含碳酸鈣的材料的濕式研磨係在無懸浮液中的分散劑或研磨助劑存在下進行。

此方法的特徵亦為如果存在分散劑(不是至少一種陰離子帶電梳狀聚合物)，則其存在量相對於包含碳酸鈣的材料總乾重為自 0.001 重量%至 5 重量%，較佳自 0.001 重量%至 2 重量%，以及最佳自 0.05 重量%至 1 重量%例如 0.50 重量%，且其可在包含碳酸鈣的材料濕式研磨以前及/或期間及/或之後被加入。

可使用為此技藝人士習知的分散劑。較佳的分散劑為聚丙烯酸的鹽。

方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或方法步驟 h)及/或方法步驟 i)可在室溫下，亦即在 20 °C，或在其他溫度下進行。

根據本發明一個具體實例，方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或方法步驟 h)及/或方法步驟 i)係進行至少 1 秒，較佳至少 1 分鐘，例如至少 15 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、4 小時、6 小時、8 小時，或 10 小時。

本發明一較佳具體實例，根據方法步驟 g)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料

與步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的接觸係在方法步驟f)之後進行。

本發明另一較佳具體實例中，根據方法步驟 h)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與至少一種黏結劑步驟 d)的接觸係在方法步驟 f)之後及/或在方法步驟 g)之前進行。

本發明一較佳具體實例，根據方法步驟 h)，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽的接觸係在方法步驟g)之後進行。

根據本發明一個具體實例，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與進一步的為此技藝人士習知的接觸。例如，步驟 b)包含碳酸鈣的材料進一步與至少一種固定助劑如以單體單元二烯丙基二烷基銨鹽或聚伸乙亞胺為基礎的陽離子均聚合物。

較佳，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與至少一種進一步添加劑的接觸係在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後及/或在以前及/或在步驟 i)期間及/或之後進行。較佳者，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與至少一種進一步添加劑的接觸係在步驟 i)之前進行。

所得包含碳酸鈣的水性組合物具有低於 2500 mPa· s(25°C)的 Brookfield 黏度。較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500 mPa· s(25°C)，較佳自 25 至 2000mPa· s(25°C)，更佳自 25 至 1500mPa· s(25°C) 以及最佳自 150 至 2000mPa· s(25°C)。

額外的或替代的，所得包含碳酸鈣的水性組合物具有的固體含量，以組合物的總乾重量為基礎，為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65重量%，更佳自 25 至 60重量%。

根據如上所述本發明方法所得包含碳酸鈣的水性組合物可經任何為技藝人士所習知的合適方法乾燥。包含碳酸鈣的水性組合物可經乾燥，例如，以熱方式例如藉由噴式乾燥機或微波或在烘箱中進行，或以機械方式例如藉由過濾或降低水含量方式進行。

根據本發明另一方面，提供製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- e) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，
- f) 以任何順序混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- g) 分散及/或研磨步驟 f)所得懸浮液，
- h) 視需要使步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液與步驟 d)至少一種黏結劑接觸，
- i) 在步驟 g)之後，使步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸，或在步驟 h)之後，使步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

根據方法步驟 f)，步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的混合可藉任何為此技藝人士習知方式完成。較佳者，混合可藉由混合及/或均質化及/或顆粒分離條件進行。此技藝人士將根據其方法設備，改變此等混合及/或均質化及/或顆粒分離條件，例如混合速度、分離及溫度。

例如，混合以及均質化可藉由如以上所述的犁刀混合機進行。

根據本發明範例具體實例，步驟 b)包含碳酸鈣的材料包含得自於濕式研磨包含碳酸鈣的材料的研磨碳酸鈣以及方法步驟 f)係在濕式研磨包含碳酸鈣的材料以前及/或期間及/或之後進行。較佳者，方法步驟 f)係在濕式研磨包含碳酸鈣的材料之前或之後進行。

較佳者，包含碳酸鈣的材料的濕式研磨係在懸浮液中的分散劑或研磨助劑存在下進行。

根據本發明的變化方法的特徵為包含碳酸鈣的材料的濕式研磨係在無懸浮液中的分散劑或研磨助劑存在下進行。

此方法的特徵亦為如果存在分散劑，則其存在量相對於包含碳酸鈣的材料總乾重為自 0.001 重量%至 5重量%，較佳自 0.001 重量%至 2 重量%，以及最佳自 0.05 重量%至 1 重量%例如 0.50 重量%，且其可在包含碳酸鈣的材料濕式研磨以前及/或期間及/或之後被加入。

可使用為此技藝人士所習知的分散劑。較佳的分散劑為聚丙烯酸的鹽。

根據本發明用於製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，步驟 f)藉由混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物所形成的懸浮液，磨根據方法步驟 g)被分散及/或研。

較佳者，方法步驟 g)係在研磨裝置，較佳在球磨機中進行，較佳與旋風分離器裝置併用，該旋風分離器裝置將在方法步驟 g)中形成的聚集體及/或附聚體再循環回研磨裝置的入口。旋風分離器裝置基於重力能夠使顆材料例如粒子、聚集體或附聚體分離成爲較小或較大顆粒材料部分。

根據本發明具體實例，根據方法步驟 g)，包含碳酸鈣的水性組合物中所包含的顆粒材料被分離成爲較小顆粒。"分離"用語在本發明中意謂著顆粒被分裂成較小顆粒。此可經由研磨完成，例如使用球磨機、錘磨機、棒磨機、振動研磨機、輾碎機、離心衝擊研磨機、垂直珠磨機、磨碎機、針磨機、錘磨機、粉磨機、撕碎機、去塊機(de-clumper)、切割機。然而，能夠將包含碳酸鈣的水性組合物中所包含的顆粒材料分裂成爲較小顆粒的任何其他裝置皆可供使用。

根據視需要的方法步驟 h)，步驟 g)碳酸鈣懸浮液與步驟 d)至少一種黏結劑的接觸及/或根據方法步驟 i)，步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽的接觸可在藉由任何爲此技藝人士習知的方式完成。較佳者，該接觸可在混合及/或均質化及/或粒子分離條件下完成。此技藝人士將根據其方法設備，改變此等混合及/或均質化及/或顆粒分離條件，例如混合速度、分離及溫度。

例如，混合以及均質化可藉由例如以上所述的犁刀混合機進行。

根據本發明一個具體實例，方法步驟 f)及/或方法步驟 h)及/或方法步驟 i)係藉由使用犁刀混合機進行。

方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或視需要的方法步驟 h)及/或方法步驟 i)可在室溫下，亦即在 20 °C，或在其他溫度下進行。

根據本發明一個具體實例，方法步驟 f)及/或方法步驟 g)及/或視需要的方法步驟 h)及/或方法步驟 i)係進行至少 1 秒，較佳至少 1 分鐘，例如至少 15 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、4 小時、6 小時、8 小時或 10 小時。

如果進行視需要的方法步驟 h)，本發明的一項要求為根據方法步驟 h)中步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液與步驟 d)至少一種黏結劑的接觸係在根據方法步驟 i)中懸浮液與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸之前進行。據上所述，方法步驟 i)係在方法步驟 h)之後進行。

如果不進行視需要的方法步驟 h)，步驟 g)所得碳酸鈣懸浮液係在步驟 g)之後與步驟 e)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

根據本發明一個具體實例，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與進一步為此技藝人士習知的添加劑接觸。例如，步驟 b)包含碳酸鈣的材料進一步與至少一種以二烯丙基二烷基銨鹽或聚伸乙亞胺的單體單元為基礎的固定助劑陽離子均聚合物接觸。

較佳者，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與至少一種進一步添加劑的接觸係在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 i)以前及/或期間及/或之後進行。較佳者，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與至少一種進一步添加劑的接觸係在步驟 i)之前進行。

所得包含碳酸鈣的水性組合物具有 Brookfield 黏度為低於 2500 mPa·s(25°C)。較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500 mPa·s(25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(25°C)。

額外的或替代的，所得包含碳酸鈣的水性組合物具有的固體含量，以組合物的總乾重量為基礎，為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

根據如上所述本發明方法所得包含碳酸鈣的水性組合物可經任何為技藝人士所習知的合適方法乾燥。包含碳酸鈣的水性組合物可經乾燥，例如，以熱方式例如藉由噴式乾燥機或微波或在烘箱中進行，或以機械方式例如藉由過濾或降低水含量方式進行。

根據所提到方法的變化，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以總乾重量為基礎係介於 10 至 50 重量%的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物步驟 c)，
- e) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)至少一種 陰離子帶電梳狀聚合物與步驟d)至少一種二價或三價陽離子的鹽，
- g) 使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 a)的水接觸，
- h) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 f)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，



- i) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後，視需要使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

根據另一種所提方法的變化，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包括以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，
- e) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)至少一種 陰離子帶電梳狀聚合物以及步驟d)至少一種二價或三價陽離子的鹽，
- g) 以任何順序混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 f)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- h) 分散及/或研磨步驟 g)所得懸浮液，
- i) 視需要使步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

在基於以下意欲例示本發明且非為限制性的特定具體實例的實施例，將更清楚地理解本發明的範圍以及利益。

### 實施例

## 1.測量方法

### pH 測量

在25°C使用Mettler Toledo Seven Easy pH計以及Mettler Toledo InLab® Expert Pro pH電極測量pH。首先使用商業販售的pH值為4、7以及10的緩衝溶液(在20°C)(來自Aldrich)對儀器進行三點校正(根據segment方法)。記載的pH值為儀器測量的終點(endpoint)值(終點為當經測量的訊號與前6秒的平均的差異小於0.1mV時)。

### Brookfield 黏度

根據本發明，Brookfield 黏度係在攪拌 1 分鐘後藉由使用 RVT 模式 Brookfield™ 黏度計(溫度為 25°C)以及轉速 100rpm (每分鐘轉數)並配合適當 N° 1 至 5 號轉針進行測量。

顆粒材料的粒徑分佈(直徑 $< X$  的質量%顆粒)以及重量中值粒徑( $d_{50}$ )

顆粒材料的重量中值粒徑以及粒徑質量分佈係經由沉澱方法測定，亦即在重力場分析沉澱行爲。使用 Sedigraph™ 5120 進行測量。

該方法以及儀器係為此技藝人士所習知且常被用於測量填充劑以及顏料的粒徑。在 0.1 %重量  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  水溶液中進行測量。使用高速攪拌機及超音波將樣品分散。

### 懸浮液中材料的重量固體(重量%)

重量固體的測量係將固體材料的重量除以水性懸浮液的總重量。固體含量重量的測量係在 160 °C 之下使用濕氣分析機(Moisture Analyser MJ 33, Mettler Toledo)進行。

### 比表面積(BET)測量

礦物填充劑的比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )係使用 BET 方法加以測量，該方法係為此技藝人士所習知者(係 O 9277 : 1995)。然後礦物填充劑的總表面積( $\text{m}^2$ )係得自於比表面積乘以礦物填充劑的質量(克)。該方法以及儀器係為此技藝人士所習知且常被用於測量填充劑以及顏料的比表面積。

#### 比電荷(C/g)

達到電荷 0 值的陽離子聚合物需求係使用 Mettler DL 77 滴定器以及 Mütec PCD-02 檢測器由陽離子滴定方法測量。陽離子試劑為 N/200 (0.005 N) 甲基乙二醇殼聚糖 (chitosan)，以及陰離子試劑為 N/400 (0.0025 N) K-聚乙烯基-硫酸鹽(KPVS)，二者係由 WAKO Chemicals GmbH 販售。

若有需要，在測量之前，使用 NaOH (0.1M)將樣品調整至 pH 8.0 +/- 0.1。

因為試驗顯示第一次滴定並不正確，首先在檢測器中製備 10 毫升水，接著添加 0.5 毫升 KPVS。之後，用殼聚糖滴定直到返回其當量點不久。接著，開始進行測量。在滴定至獲致可再現值期間使用介於 0.5 以及 2.0 毫升的 0.005 莫耳試劑。

為了避免沉澱，在攪拌下藉由經稱重的注射器取樣品。藉由蒸餾水將注射器內容物沖洗至樣品容器。之後，使檢測器填入蒸餾水到下緣且小必插入活塞。之後，將陽離子滴定溶液置於滴定儀(memotitrator)之上且將滴定管固定於檢測器，確保不與檢測器或液體接觸。在每一次滴定之後，在滴定曲線的協助之下驗證滴定的發展。

電化學電荷的計算：

$$\text{Charge}[\text{C/g}] = \frac{V \cdot c \cdot z \cdot t}{E \cdot F} \cdot K$$

其中  $K = + 1000$

$V$ : 殼聚糖消耗[毫升]

$c$ : 殼聚糖濃度[莫耳/升]

$t$ : 殼聚糖效價因子

$E$ : 秤重量[g]

$F$ : 質量分率固體[克/克]

$z$ : 價(當量數)

所得 $\mu\text{Val/g}$  電荷值在乘上法拉第常數後轉換成 C/g，如下所示：

$$[\text{C/g}] = [\mu\text{Val/g}] \cdot 0.096485$$

#### 固有黏度

固有黏度係藉由 Schott AVS 350 系統測量。將樣品溶於 6 重量% NaCl 水溶液，使用 NaOH 調整至 pH 10。在 25°C 以毛細型態 0a 進行測量以及使用 Hagenbach 進行校正。

#### 平均分子量( $M_w$ )

平均分子量係由尺寸排除層析法 (SEC)(亦稱為“凝膠滲層析法”(GPC))測量。使用配備二個檢測器裝置的液體層析儀(來自 WATERS™)。第一檢測器結合靜態與動態光散射(90°角)以及 V 係 COTEK™ MALVERN™ 黏度計的黏度測量以及第二檢測器為折射濃度檢測器(來自 WATERS™)。液體層析儀裝置係配備等位泵(WATER 515)、烘箱以及尺寸排除管柱。管柱為 GUARD 管柱 ULTRAHYDROGEL WATERS™ 預管柱(長度 6公分且內徑 40mm)、ULTRAHYDROGEL WATERS™ 管柱(長度 30 公分且內徑 7.8 mm)以及 ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ 管柱(長度 30 公分且內徑 7.8 mm)。檢測系統係由 RI WATERS™ 410 折射檢測器以及用於黏度計及

光散射(90°)的雙重 270 DUAL 檢測器 MALVERN™ 檢測器組成。

烘箱被加熱至 55°C 且折射儀被加熱 45°C。等位泵的流量被設定至 0.8 毫升/分鐘以及液體沖提液為包含 1% KNO<sub>3</sub> 的水相。

層析儀裝置經 PEO 19k PolyCAL™ MALVERN™ 單一標準校準。

使用 SEC 沖提液(1% KNO<sub>3</sub> 溶液)稀釋聚合溶液至 0.9% 乾重以測量平均分子量，之後經由 0.2μm 過濾溶液。將 100μL 經過濾溶液注入層析儀裝置。  
起斑(Mottling)

使用 PaPEye 軟體溶液以 Omya AG 開發的內部試驗程序加以決定。

光學密度

光學密度係基材上彩色層厚度的尺寸。光學密度值係以光譜測量為基礎作計算，因此使用密度計測量會產生些微差異。根據 DIN Norm 16536-2 進行計算。

表面強度以及耐刮

根據以下方法，使用 Quartant-rub 試驗機決定抗黑紙(black paper) 表面強度以及耐刮：在 600 克重量下將經塗佈紙張施用於微黑色的"Folia"圖畫紙張(來自 Max Bringmann KG (西德))以及使經塗佈紙張對黑紙旋轉。

## 2. 實施例

### 實施例 1

此實施例指的是添加不同陰離子帶電梳狀聚合物至經聚丙烯酸酯鈉分散的商業販售碳酸鈣，以達成與二價或三價陽離子鹽的相容性。

此係經由混合水與商業販售的碳酸鈣懸浮液 Omyajet® 5020(來自 Omya) 使得所得懸浮液具有以懸浮液總重量為基礎之碳酸鈣含量為約 50 重量%而

完成。

商業產物 Omyajet® 5020 指的是包含經陰離子分散的碳酸鈣的水性懸浮液。

### 試驗 1

此試驗相應於參考物。

對 100 重量份碳酸鈣(d/d)(以懸浮液中碳酸鈣的總乾重量為基礎)在中度攪拌下直接加入 10 重量份氯化鈣(d/d) (以懸浮液中碳酸鈣的總乾重量為基礎)。

所得漿料於 25 °C 以及 100 rpm 顯示的 Brookfield 黏度大幅增加至約 7 000mPa·s。

具有此黏度的懸浮液並不適合所有進一步的操作步驟或懸浮液儲存。

對以下試驗 2 至 12 而言，首先將陰離子帶電梳狀聚合物加入碳酸鈣懸浮液，接著加入 10 份重量氯化鈣(d/d)，以懸浮液中碳酸鈣總乾重量為基礎。對每一試驗而言，製備對應於 3 種不同劑量陰離子帶電梳狀聚合物的 3 個試驗樣品，亦即分別加入陰離子帶電梳狀聚合物，其量以碳酸鈣總乾重量為基礎分別為 0.8 重量%，1 重量%以及 1.5 重量%。

### 試驗 2

此試驗代表先前技術。

使用聚合添加物作為代表丙烯酸均聚合物，其全部經鈉離子中和且具有的平均分子量  $M_w$  約 6 500 克/莫耳。

此丙烯酸均聚合物的比電荷係-931 C/g (pH8 測量)。

由於在懸浮液中發展出絮凝材料，無法測量所得懸浮液的 Brookfield 黏

度。

### 試驗 3

此試驗代表先前技術。

使用聚合添加物作為代表丙烯酸均聚合物，其 100 % 羧酸基團經鈉離子中和且具有的平均分子量  $M_w$  約 6 500 克/莫耳。

此丙烯酸均聚合物的比電荷係-931 C/g (pH8 測量)。

無法測量所得懸浮液的 Brookfield 黏度。

### 試驗 4

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 12.8 重量%以單體總量為基礎之丙烯酸，
- b) 87.2 重量%，以單體總量為基礎之式(II)單體，其中 R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 45 000 克/莫耳以及約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。

此丙烯酸均聚合物的比電荷係-500 C/g (pH8 測量)。

### 試驗 5

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，12.8 重量%丙烯酸，
- b) 8 以單體總量為基礎，7.2 重量%式(II)單體，其中 R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 130 000 克/莫耳以及約 100 % 羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH8 測量)。

#### 試驗 6

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，7.4 重量%丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，92.6 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 130 000 克/莫耳以及約 100 % 羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH8 測量)。

#### 試驗 7

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，2.9 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，19.8 重量%甲基丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，77.3 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 39 000 克/莫耳以及約 100 % 羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH8 測量)。

## 試驗 8

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，12.5 重量%甲基丙烯酸
- b) 以單體總量為基礎，87.5 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 74 000 克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-117 C/g(pH 6.9 測量) 以及-125 C/g (pH 8 測量)。

## 試驗 9

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，6 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，1.8 重量%甲基丙烯酸
- b) 9 以單體總量為基礎，2.2 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係甲基， $\beta = 0$ ， $\alpha = 113$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 32 500 克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g(pH 8 測量)。

## 試驗 10

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，6 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，1.8 重量%甲基丙烯酸
- b) 以單體總量為基礎，92.2 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係甲基， $\beta = 0$ ， $\alpha = 113$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 5 000 000 克/莫耳且約 100 % 羧酸基團被鈉離子中和。

此陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g(pH 8 測量)。

#### 試驗 11

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，8 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，2.5 重量%甲基丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，89.5 重量%式(II)單體，其中 R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係甲基， $\beta = 0$ ， $\alpha = 113$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 1800 000 克/莫耳且約 50 % 羧酸基團被鈉離子中和，其餘者維持酸性。

陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH 8 測量)。

#### 試驗 12

此試驗代表本發明。

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，8 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，2.5 重量%甲基丙烯酸，

- b) 以單體總量為基礎，89.5 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係甲基， $\beta = 0$ ， $\alpha = 113$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 3 000 000克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和，其餘者維持酸性。。

陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH 8 測量)。

### 結果

對試驗 4 至 12 而言，所得懸浮液沒有發展出聚集體(與參考物不同)且在 25 °C 以及 100 rpm 測量該懸浮液的 Brookfield 黏度；在三種陰離子帶電梳狀聚合物劑量進行此等測量。結果列於表 1 中。

試驗	參考 本發明	劑量(重量%)*			
		0	0.8	1	1.5
1	參考	7000	-	-	-
4	本發明	-	1140	760	645
5	本發明	-	1800	1230	1150
6	本發明	-	2820	2880	1480
7	本發明	-	1375	1090	825
8	本發明	-	2010	1765	1980
9	本發明	-	1220	810	650
10	本發明	-	2290	1200	1065
11	本發明	-	2960	2040	1370
12	本發明	-	3290	2100	1275

\* 劑量(重量%): 指的是陰離子帶電梳狀聚合物以碳酸鈣總乾重量為基礎之重量%。

自所得結果可推測只有包含至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的本發明實施例有利地降低包含二價或三價陽離子鹽的懸浮液的黏度。此等穩定且易於操作的懸浮液容許製備用於數位印刷應用的塗佈組合物。

## 實施例 2

此實施例指的是添加不同陰離子帶電梳狀聚合物至經聚丙烯酸酯鈉分

散的商業販售碳酸鈣，以達成與二價或三價陽離子鹽的相容性。

此係藉由為此技藝人士所習知的方法完成，其係在分散劑存在下將商業販售碳酸鈣 Hydrocarb® 90(來自 Omya)分散於水中，使得所得水性懸浮液具有以懸浮液總重為基礎之約 60 重量%碳酸鈣。

分散劑代表丙烯酸均聚合物，其全部經鈉鹽子中和且具有平均分子量  $M_w$  約 6 500 克/莫耳。

### 試驗 13

此試驗代表參考物。

對 100 重量份碳酸鈣(d/d)(以懸浮液中碳酸鈣的總乾重量為基礎)在中度攪拌下直接加入 10 重量份氯化鈣(d/d) (以懸浮液中碳酸鈣的總乾重量為基礎)。

所得漿料於 25 °C 以及 100 rpm 顯示的 Brookfield 黏度值約為 2 230mPa·s。

對以下試驗 14 以及 15，首先將聚合添加物或陰離子帶電梳狀聚合物加至碳酸鈣懸浮液，接著加入 10 重量份氯化鈣(d/d)，其係以懸浮液中碳酸鈣總乾重量為基礎。

### 試驗 14

此試驗代表先前技術。

0.8 重量%(以碳酸鈣總量為基礎)聚合添加物係用於表代丙烯酸均聚合物，其 100 %羧酸基團被鈉離子中和且具有平均分子量  $M_w$  約 6 500 克/莫耳。

在 25°C 以及 100 rpm 測量所得懸浮液的 Brookfield 黏度相較於參考物的黏度大幅增加至約 4 260mPa·s。此清楚地證實經試驗聚合添加物的效率不彰。

試驗 15

此試驗代表本發明。

0.8 重量%(以碳酸鈣總量為基礎)陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，12.8 重量%丙烯酸，
- b) 以單體總量為基礎，87.2 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 45 000 克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g (pH 8 測量)。

懸浮液的 Brookfield 黏度(在 25 °C 以及 100 rpm)相較於參考物的測量黏度明顯地降低至約 450mPa·s。此清楚地證實經試驗陰離子帶電梳狀聚合物與包含水性懸浮液陰離子分散碳酸鈣的水性懸浮液藉由添加二價或三價陽離子鹽藉由添加二價或三價陽離子鹽的相容性。

本發明的懸浮液可有利地被直接用作塗佈組合物供噴墨數位印刷應用。

實施例 3

此實施例證實作為塗佈彩色調配物藉由添加二價或三價陽離子鹽的包含碳酸鈣的水性組合物的印刷品質，例如光學密度以及斑點的發展。

1.材料

梳狀聚合物 A(本發明)：

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，12.5 重量%甲基丙烯酸

- b) 以單體總量為基礎，87.5 重量%式(II)單體，其中 R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 74 000 克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。

陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係- 117 C/g (pH6.9 測量)以及- 125

C/g(pH 8 測量)。

固有黏度為 24 毫升/克。

梳狀聚合物 B(本發明)：

陰離子帶電梳狀聚合物係共聚物，其包含

- a) 以單體總量為基礎，2.9 重量%丙烯酸，以單體總量為基礎，19.8 重量%甲基丙烯酸

- b) 以單體總量為基礎，77.3 重量%式(II)單體，其中，R 係甲基丙烯酸酯官能基團，R'係氫， $\beta = 48$ ， $\alpha = 16$ 。

平均分子量  $M_w$  係約 39 000 克/莫耳且約 100 %羧酸基團被鈉離子中和。

陰離子帶電梳狀聚合物的比電荷係-500 C/g(pH 8 測量)。

固有黏度為 22 毫升/克。

碳酸鈣 A：

包含碳酸鈣的材料係得自首先自發研磨 10 至 300 毫米天然碳酸鈣岩石 (Norwegian 原產地)至相應於  $d_{50}$  值介於 42 至 48  $\mu\text{m}$  之間的細度，接著濕式研磨此乾式研磨產物至相應於  $d_{50}$  值約 8  $\mu\text{m}$  的細度，以及然後在 1.4 升垂直石碾磨機(Dynomill MultiLab)中於 5400 ppm 梳狀聚合物 A 存在下在水中及 30 至 35°C，藉由使用以漿料總重為基礎之固體含量約 66 重量%的氧化鋯/矽酸鋯研磨珠(0.6-1.0 毫米)進行研磨，直到達到  $d_{50}$  值為 0.9 $\mu\text{m}$  以及  $d_{90}$  值為 2.1 $\mu\text{m}$ 。

碳酸鈣 B :

包含碳酸鈣的材料係得自首先自發研磨 10 至 300 毫米天然碳酸鈣岩石 (Norwegian 原產地)至相應於  $d_{50}$  值介於 42 至 48  $\mu\text{m}$  之間的細度，接著濕式研磨此乾式研磨產物至相應於  $d_{50}$  值約 8  $\mu\text{m}$  的細度，以及然後在 1.4 升垂直石碾磨機(Dynomill MultiLab)中於 7100 ppm 梳狀聚合物 A 存在下在水中及 30 至 35°C，藉由使用以漿料總重為基礎之固體含量約 74 重量%的氧化鋯/矽酸鋯研磨珠(0.6-1.0 毫米)進行研磨，直到達到  $d_{50}$  值為 0.76 $\mu\text{m}$  以及  $d_{90}$  值為 2.0 $\mu\text{m}$ 。

碳酸鈣 C :

此係商業販售的霰石狀 PCC Omyaprime<sup>®</sup>HO40-GO 72%(來自 Omya)。

碳酸鈣 D :

此係 MCC(來自 Omya)。

碳酸鈣 E :

此係商業販售的 PCC Omyajet<sup>®</sup>C4440-GO38%(來自 Omya)。

碳酸鈣 F :

此係商業販售的 GCC Hydrocarb<sup>®</sup>90-ME78%(來自 Omya)。

碳酸鈣 G :

此係商業販售的 PCC Omyajet<sup>®</sup>B5260-GO25%(來自 Omya)。

氯化鈣 :

可自 Sigma-Aldrich, Switzerland 取得。

黏結劑

聚乙烯醇，可自 CCP (Taiwan)取得為 PVA BF-04。

聚乙烯乙酸酯，可自 Wacker Chemie AG 取得為 Vinnacoat LL 4444。

澱粉，可自 Cargill, Switzerland 取得為 C\*Film 07311。

另外添加劑

聚(DADMAC)，可自 BASF, Germany 取得為 Catiofast BP。

應用

藉由使用棒式塗佈機將組合物以  $10\text{g/m}^2$  塗佈於 Biber 噴墨紙( $80\text{g/m}^2$ )。

印表機

HP Officejet Pro8000 桌上型印表機以顏料為基礎之印墨 Zweckform 2585 係作用參考物。

## 2. 實施例以及結果

此實施例展示經包含碳酸鈣的水性組合物塗佈的紙張產物的光學以及機械性質。關於組合物以及個別 Brookfield 黏度的詳細內容(在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  以及  $100\text{ rpm}$  測量)可見於表 2 中。

	1 [份]	2 份]	3 份]	4 份]	5 份]	6 份]	7 份]
碳碳酸鈣 B		60	60	60			
碳碳酸鈣 C	75				75	75	
碳碳酸鈣 D		40	40	40			40
碳碳酸鈣 E	25						
碳碳酸鈣 F							60
碳碳酸鈣 G					25	25	
梳狀聚合物 A							2
梳狀聚合物 B		0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	
聚聚乙稀醇	5	5	5	5	5	5	5
澱粉	2	2	2	2	2	2	2
聚聚 (DADMAC)	5	5	5	5	5		5
氫氯化鈣		10		10	10	10	10
彩色起始							
固固體含量起 始[重量%]	54.3	56.5	53.3	52.7	56.4	56.6	56.2
黏 100 rpm 的黏 度[mPa*s]	6000	1600	690	880	2300	1200	3020
彩色終了							
固固體含量終 點[重量%]	37.5	35.6	35.3	35.5	35.5	36.1	35.0
黏 100 rpm 黏度 [mPa*s]	660	65	67	70	72	50	90

水性含碳酸鈣的組合物對由其所製成的經塗佈紙產物的黑色以及彩色的光學密度的效應係描繪於圖 1 及圖 2 中。由圖 1 以及 2 可以下添加二價或三價陽離子鹽對彩色印墨係高度有利的結論。可以進一步推測，對黑色印墨而言，並不需要二價或三價陽離子鹽。然而，必須假設本發明的包含碳酸鈣的水性組合物賦予經此種組合物塗佈的紙張最終產物光學以及機械性質的正面效應。

當經先前技藝組合物塗佈時關於印刷品質的最大議題是起斑，特別是彩色印墨。水性含碳酸鈣的組合物對由其所製成的經塗佈紙產物的黑色以及彩色的起斑的效應係描繪於圖 3 及圖 4 中。自圖 3 以及 4 可以清楚地推測添加二價或三價陽離子鹽顯著地改良起斑且對於二價或三價陽離子鹽的所有試驗點皆在可接受水平。因此，必須假設本發明包含碳酸鈣的水性組合物對經塗布此種組合物的紙張 最終產物的光學以及機械性質賦予正面效應。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

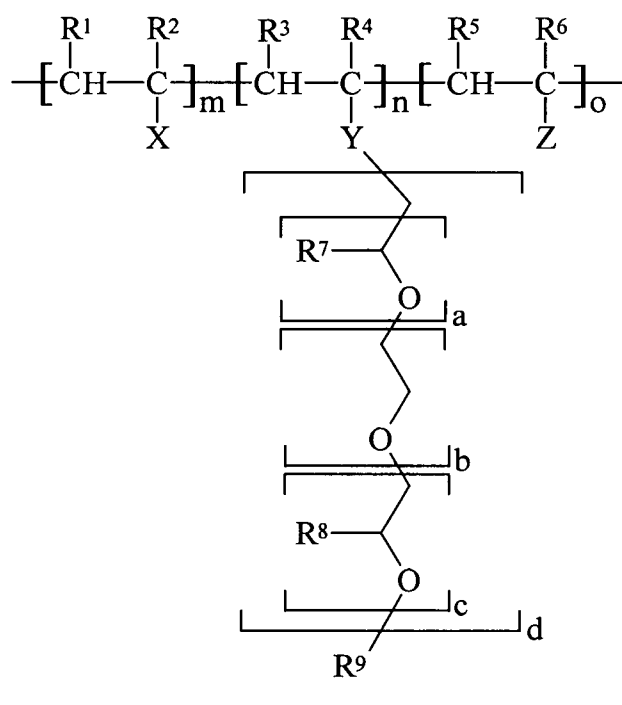
1. 一種包含碳酸鈣的水性組合物，其包含
  - a) 包含碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 10 重量%，
  - b) 至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷(specific charge)- 5 至- 500 C/g(pH 8)，
  - c) 視需要至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，以及
  - d) 至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量至少 95 重量%溶於組合物中，以及

其中該組合物具有 Brookfield 黏度低於 2500 mPa· s(20 °C)。

2. 如申請專利範圍第 1 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有平均分子量  $M_w$  介於 10 000 以及 10 000 000 克/莫耳之間的範圍，較佳介於 15000 以及 7500000 克/莫耳之間的範圍，更佳介於 20 000 以及 5000000 克/莫耳之間的範圍，又更佳介於 25000 以及 1000000 克/莫耳之間的範圍，以及最佳介於 30 000 以及 150000 克/莫耳之間的範圍。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的 包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有固有黏度在 5 至 500 毫升/克範圍，較佳在 10 至 400 毫升/克範圍以及最佳在 20 至 300 毫升/克範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其

中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10 C/g 至-500 C/g(pH 8)，較佳自-10 /g 至-300 C/g (pH 8)，更佳自-10C/g 至-150 C/g(pH 8)，又更佳自-10C/g 至-135 g/C (pH 8)，以及最佳自-10 C/g 至-100 C/g (pH 8)。

5. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含式(I)結構單元



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  獨立地選自氫或烷基，較佳具有 1 至 40 個碳原子，

X 係帶負電官能基團，

Y 代表官能連結基團，其係獨立選自由醚、酯、胺基甲酸酯以及醯胺基團組成之群，

Z 係帶正電官能基團，

$R^7$  以及  $R^8$  係獨立選自氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，

$R^9$  係選自氫或具有 1 至 40 個碳原子的烷基，

$a$ 、 $b$ 、 $c$  以及  $d$  係具有自 5 至 150 數值的整數，且  $a$ 、 $b$ 、 $c$  或  $d$  中至少一個具有大於 0 的數值，以及

$n$ 、 $m$  以及  $o$  係經選擇使得陰離子帶電聚合物具有比電荷自 -5 C/g 至 -500 C/g (pH 8)。

6. 如前述申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含
- 5 重量%至 40 重量%，較佳 5 重量%至 20 重量% (以單體總量為基礎)之(甲基)丙烯酸，
  - 60 重量%至 95 重量%，較佳 80 重量%至 95 重量%(以單體總量為基礎)之至少一種式(II)單體



(II)

其中  $R$  係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

$OE$  以及  $OP$  分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係各自具有自 0 至 150 數值之整數且  $\alpha$  或  $\beta$  至少一者具有大於 0 之數值，

$R'$ 代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

7. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其量以組合物的總乾重量

- 為基礎，為自 0.01 至 10 重量%，較佳自 0.05 至 5 重量%，更佳自 0.1 至 3 重量%，又更佳自 0.15 至 2.5 重量%以及最佳自 0.2 至 2 重量%或自 0.15 至 1.75 重量%。
8. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該包含碳酸鈣的材料係研磨碳酸鈣，沉澱碳酸鈣，改質碳酸鈣或其混合物。
  9. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該包含碳酸鈣的材料具有重量中值粒徑  $d_{50}$  自 0.1 至 100  $\mu\text{m}$ ，自 0.25 至 50  $\mu\text{m}$ ，或自 0.3 至 5  $\mu\text{m}$ ，較佳自 0.4 至 3.0  $\mu\text{m}$ 。
  10. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含含有碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。
  11. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該黏結劑係選自包含聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、澱粉、蛋白質例如酪蛋白、纖維素以及纖維素衍生物例如乙基羥基乙基纖維素及/或羧基甲基纖維素以及其混合物之組群，較佳者黏結劑係選自聚乙烯醇以及聚乙烯乙酸酯。
  12. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 2.5 以及 20 重量%之間，較佳介於 5 以及 17 重量%之間以及最佳介於 12 以及 16 重量%之間。
  13. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其該中至少一種二價或三價陽離子的鹽係選自二價或三價陽離子的氯化物鹽，

- 二價或三價陽離子的溴化物鹽，二價或三價陽離子的硫酸鹽以及其混合物，較佳為二價或三價陽離子的氯化物鹽。
14. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種二價或三價陽離子的鹽係二價或三價陽離子的氯化鹽，其係選自包含氯化鈣，氯化鎂、氯化鋇、氯化鋅、氯化錳以及其混合物之組群，較佳為氯化鈣。
  15. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 3 以及 17 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，更佳介於 5 以及 15 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，又更佳介於 6 以及 13 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，以及最佳介於 7 以及 12 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。
  16. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含進一步添加劑例如固定助劑如以單體單元為基礎之陽離子均聚合物，例如二烯丙基二烷基銨鹽以及聚伸乙亞胺。
  17. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物具有固體含量，以組合物的總乾重量為基礎，為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。
  18. 如前述申請專利範圍中任一項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500mPa·s(在 25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(在 25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(在 25°C)以及最佳自 150

至 2000mPa·s(在 25°C)。

19. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟
- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項所定義的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所定義的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - e) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，
  - f) 使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 a)之該水接觸，
  - g) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，
  - h) 視需要在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 d)之該至少一種黏結劑接觸，以及
  - i) 在步驟 g)之前或之後，較佳在步驟 g)之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

20. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟
- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所定義的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - e) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，
  - f) 以任何順序混合步驟 a)之該水、步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
  - g) 分散及/或研磨步驟 f)所得之該懸浮液，
  - h) 視需要使步驟 g)所得之該碳酸鈣懸浮液與步驟 d)之該至少一種黏結劑接觸，
  - i) 在步驟 g)之後，使步驟 g)所得之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸或在步驟 h)之後，使步驟 h)之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

21. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟
- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，
  - e) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - f) 混合步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽，
  - g) 使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 a)之該水接觸，
  - h) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 f)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，
  - i) 視需要在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 e)之該至少一種黏結劑接觸。
22. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的

水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，
  - e) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - f) 混合步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽，
  - g) 以任何順序混合步驟 a)之該水、步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 f)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
  - h) 分散及/或研磨步驟 g)所得之該懸浮液，
  - i) 視需要使步驟 h)之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種黏結劑接觸。
23. 如申請專利範圍第 19 至 22 項中任一項的方法，其中步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料係與進一步添加劑例如固定助劑如以單體單元為基礎之陽離子均聚合物，例如二烯丙基二烷基銨鹽以及聚伸乙亞胺接觸。
24. 如申請專利範圍第 19 至 23 項中任一項的方法，其中該組合物，以組

合物的總乾重量為基礎，具有固體含量自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。

25. 如申請專利範圍第 19 至 24 項中任一項的方法，其中該組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500 mPa·s(在 25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(在 25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(在 25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(在 25 °C)。
26. 一種如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項的該包含碳酸鈣的水性組合物的用途，其係用於紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用。
27. 一種如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項的該包含碳酸鈣的水性組合物的用途，其係用於紙張的填充劑。
28. 如申請專利範圍第 26 項的用途，其中該包含碳酸鈣的水性組合物係用作噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷及/或平版印刷，較佳用作噴墨數位印刷的承載物。

# 圖式

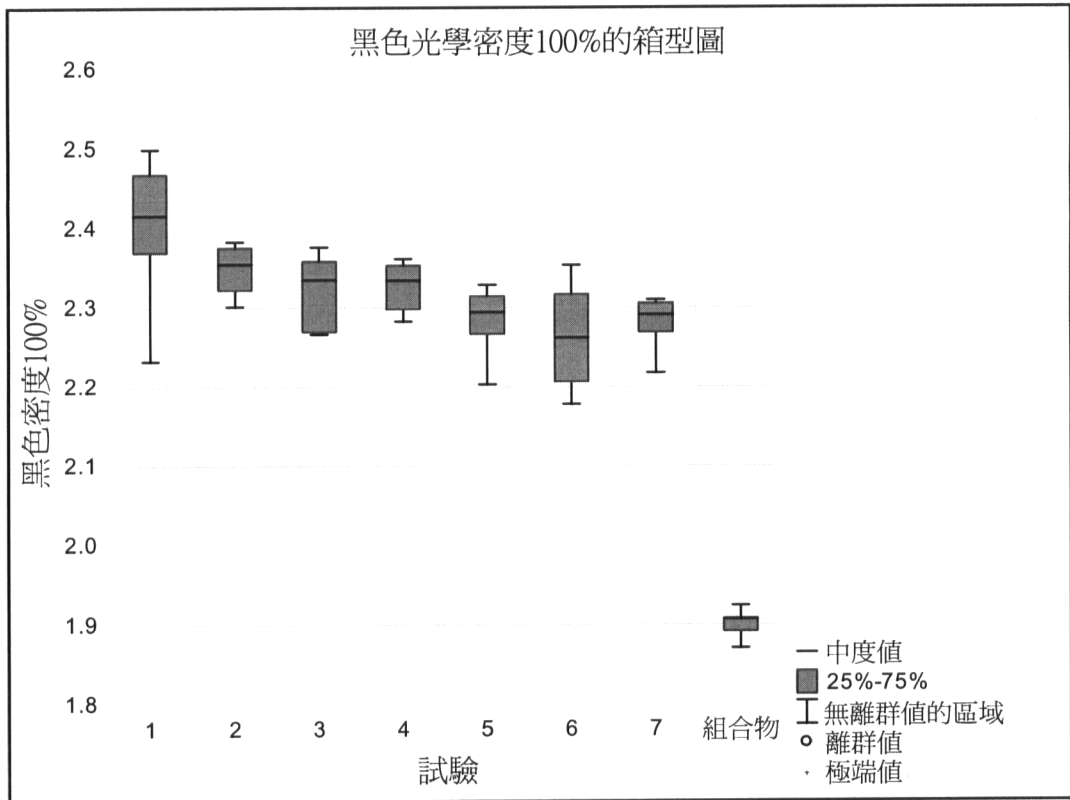


圖1

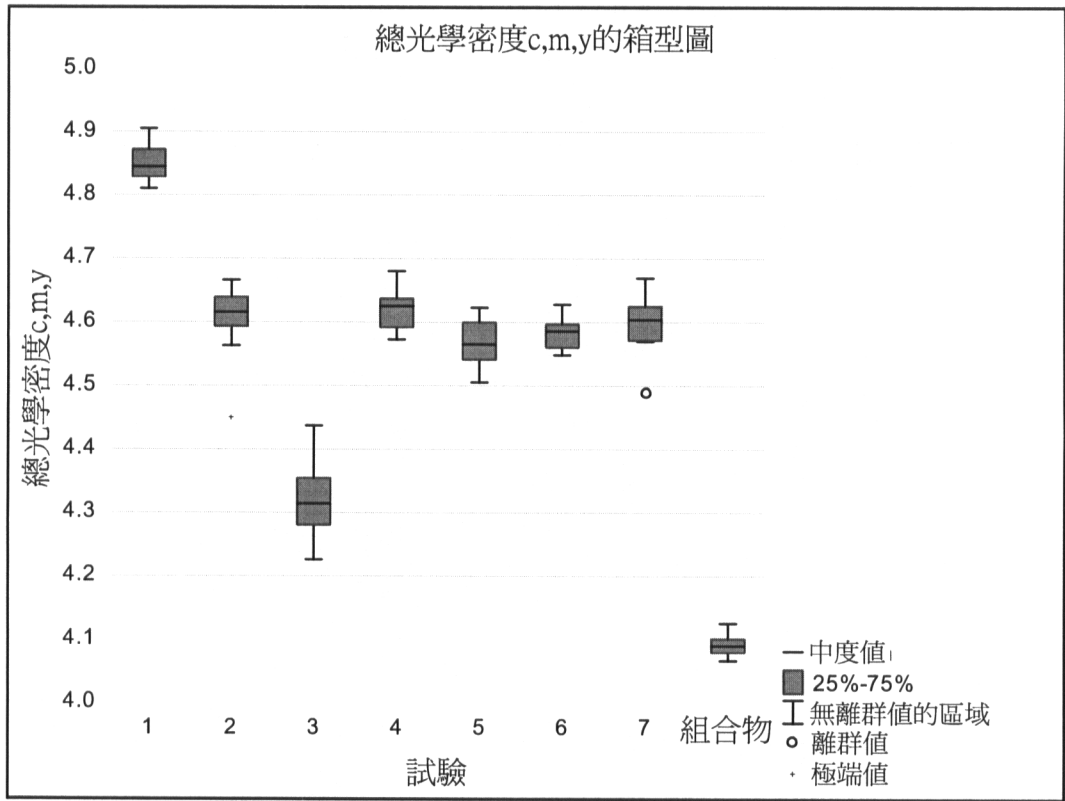


圖2

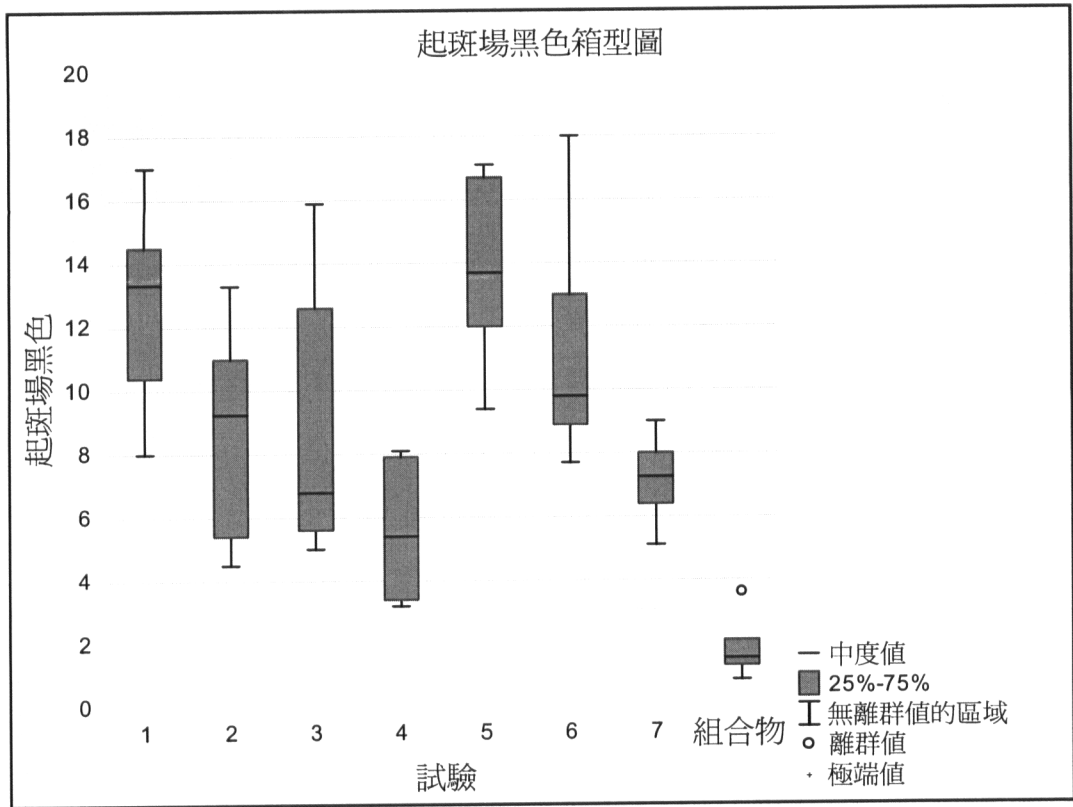


圖3

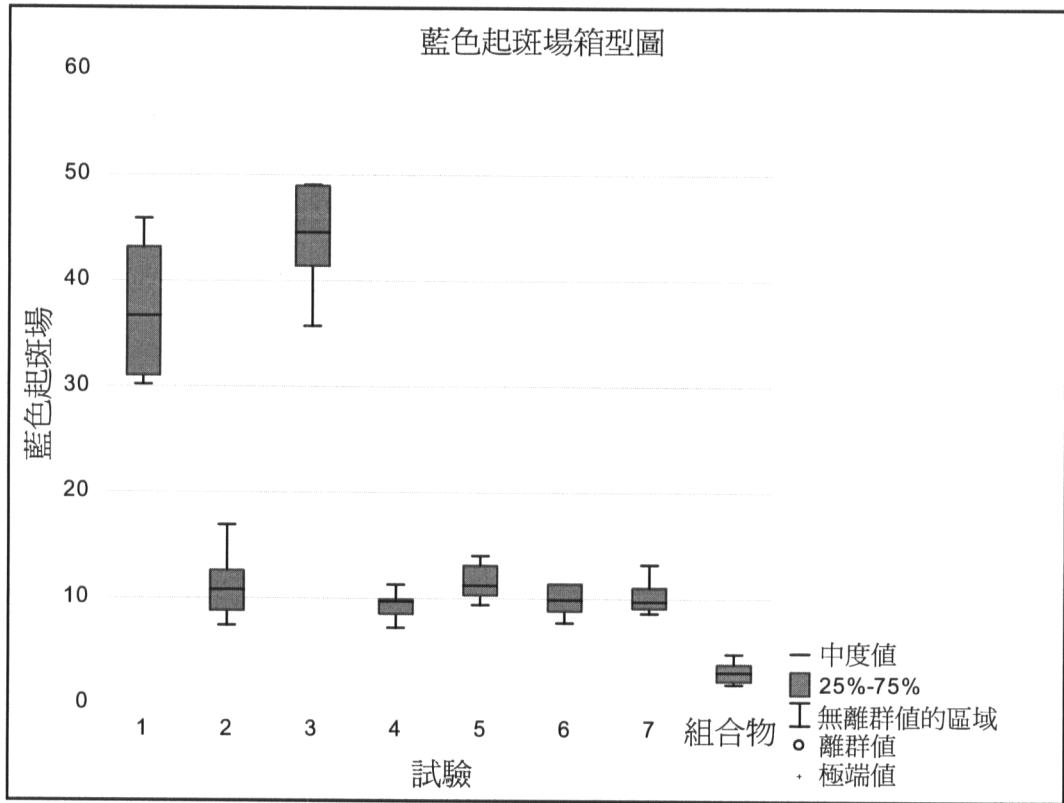


圖4

# 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)

顏料之製備

Preparation of pigments

## 【技術領域】

本發明關於包含碳酸鈣的水性組合物，用於製備此種包含碳酸鈣的水性組合物的方法以及包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗料、塑膠及/或塗料應以及作為紙張之填充劑的用途。

## 【先前技術】

實際上，水性製備物以及特別為水不溶性固體例如包含碳酸鈣材料的懸浮液被廣泛地用於紙張、塗料、橡膠以及塑膠工業作為塗層、填充劑、延展劑以及顏料用於造紙以及水性漆與塗料。例如，碳酸鈣、滑石或高嶺土的懸浮液或漿料被大量用於紙張工業作為填充劑及/或作為經塗佈紙張的製備物之組分。典型水不溶性固體的水性製備物的特徵為其包含水、水不溶性固體化合物以及視需要進一步添加劑例如分散劑，其係為懸浮液或漿料形式。可被用作此類製備物中例如分散劑及/或研磨助劑的水溶性聚合物以及共聚物例如記載於 US5,278,248。

特別地，包含碳酸鈣的組合物廣泛地用於塗佈適合作為紙張產物上承載物的彩色調配物。此種紙張產物係供多目的使用，例如噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷以及平版印刷等。然而，特別的，調整光學及機械性質供用作紙張噴墨印刷應用的塗佈彩色組合物成為一項挑戰，因為油墨係濕式印制且因此必須快速流入基質紙張本體，但是同時必須提供適合

的印刷品質而造成明亮且強烈彩色以及最小印刷滲出(bleed)。此外，噴墨技術大量用於商業應用例如製造雜誌、報紙、教科書等，且因此必須適合連續能夠快速及大量印刷的紙張輸送系統。

在此方面，多項用於改良作為紙張上承載物之塗佈彩色組合物的機械及/或光學性質已被建議。例如，WO 99/06219 A1 關於一種表面處理用於噴墨印刷片基材的組合物，該組合物包含二價金屬鹽，該鹽係可溶於約 pH 7 至約 pH 9 的水性上漿介質，該水性上漿介質進一步包含載劑及上漿劑。

US 2011/0281042 A1 關於一種用於製備印刷紙張的方法，其包含製備吸收印墨的表面塗佈組合物，其包含光學增亮劑(OBA)，聚乙烯醚(PVOH)以及水溶性二價鹽，其中 PVOH 以及 OBA 在鹽之前被添加於塗層，以及將該塗佈組合物施用於該紙張至少一表面上；以及表面塗佈組合物，其包含經保護的 OBA 以及水溶性二價鹽。

WO 2009/095697 A1 關於一種與噴墨印表機連合使用的經塗佈的片產物，其包含至少一表面上帶有塗層的基材，其特徵在於塗層包括(i)碳酸鈣的顏料；(ii)組分(i)的黏結劑，其包含主要比例的側鏈中帶有-O-，-CO-，-OCO-及/或-COO-基團的聚合物；以及(iii)至少在該塗層的表面上的 II 族，III 族或過渡金屬的水溶性鹽。

WO 2009/012912 A1 關於噴墨紙張以及其製備，包括至少一影像接收塗佈層以及至少一在該影像接收塗佈層之下、在紙張基材上的預塗佈層，其中該預塗佈層包含 100 份乾重量的顏料部分，其係由 20-75 份乾重量微細顆粒碳酸鈣及/或高嶺土；10-70 份乾重量的至少一種微細顆粒二氧化矽及/或微細顆粒研磨碳酸鈣，其因為經過一或多個介質至  $H_3O^+$  離子提供者的以及

視需要額外的氣態二氧化碳處理而具有表面及內構造改良；以及 0-30 份之額外微細顆粒顏料、4-20 份乾重量黏結劑部分、0-6 份乾重量添加劑；以及影像接收塗佈層包含 100 份乾重量顏料部分，其係由 50-100 份乾重的至少一種微細顆粒二氧化矽；0-50 份乾重量的微細顆粒聚合物顏料；以及 0-30 份額外的微細顆粒顏料、2-10 份乾重量的黏結劑、0-3 份乾重量的添加劑組成。

WO 2011/019866 A1 關於噴墨記錄介質以及用於形成噴墨記錄介質的塗佈組合物。特別的是，紙張塗佈包含第一顏料以及第二顏料之組合。

US 2004/019148 A1 關於微陰離子以及水溶性共聚物的用途，其係用作分散劑及/或協助水性懸浮液中顏料及/或礦物填充劑研磨的試劑，其一方面對該填充劑及/或顏料的水性懸浮液提供低 Zeta 電位以及另一方面提供該懸浮液靜電立體阻礙穩定效。

WO 99/06219 A1 關於一種用於表面處理用於噴墨印刷的片基材的組合物，該組合物包含二價金屬鹽，該鹽可溶於約 pH 7 至約 pH 9 的水性上漿介質，該水性上漿介質進一步包含載劑以及上漿劑。

特別的，氯化鈣在包含含有碳酸鈣材料之水性組合物在用於增進印刷品質例如光澤、印刷密度以及色斑的用途，因為噴墨印刷有特定缺點。

在此方面，在含碳酸鈣的材料的水性組合物的製備物中，習此技藝人士通常必須選擇及導入添加劑以調節一或多種此種組合物的特徵。例如，如果加入相應的分散劑，高固體含量的水性組合物僅可被加工。

添加分散劑例如聚丙烯酸鈉或聚磷酸鈉影響水性組合物中碳酸鈣顆粒的表面電荷，因為它會在顆粒上產生負電荷。

然而，此種分散的包含碳酸鈣的水性組合物與氯化鈣結合對製備塗佈彩色組合物期間，其儲存以及後續用途造成嚴重問題。如果此種包括負電固體顆粒之包含碳酸鈣的水性組合物與氯化鈣或其他二價或三價鹽接觸，水性組合物中形成聚集以及絮凝顆粒，其可能導致不要的效應例如嚴重黏度增加及/或酸敏感材料部分溶解於組合物中。

隨著水性組合物中碳酸鈣及/或氯化鈣含量增加，此問題會愈形嚴重，且在具有高固體含量之包含碳酸鈣的水性組合物，亦即具有大於 45 重量%(組合物總重為基礎)之組合物，特別明顯。

因此，對提供比現存包含碳酸鈣的水性組合物更好性能且有效地增進經塗佈此種組合物之相應紙張產物之機械及光學性質的替代性包含碳酸鈣的水性組合物有持續性的需求。

### **【發明內容】**

據上所述，本發明的目的為提供適合作為供噴墨印刷應用之紙張上之承載物之包含碳酸鈣的水性組合物。本發明的進一步目的為提供適合作為供噴墨印刷應用之紙張上之承載物供塗佈彩色調配物使用的包含碳酸鈣的水性組合物，其特別能夠使得快速且大量印刷。本發明的另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物包含相當大量之二價或三價陽離子的鹽且提供高印刷品質。又另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物不會以無法接受的方式影響懸浮液的其他物理性質，例如機械性質。

又另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合物，該組合物確保機械與光學性質的優良平衡。本發明另一項目的為提供包含碳酸鈣的水性組合

- i) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後，視需要使步驟 b)包含碳酸鈣的材料與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

根據本發明又另一方面，提供一種製備包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，以，
- e) 視需要提供至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸，
- g) 以任何順序混合步驟 a)的水、步驟 b)包含碳酸鈣的材料以及步驟 f)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- h) 分散及/或研磨步驟 g)所得懸浮液，
- i) 視需要使步驟 h)碳酸鈣懸浮液與步驟 e)至少一種黏結劑接觸。

較佳者，步驟 b)包含碳酸鈣的材料與進一步添加劑例如固定助劑(固定助劑)如以二烯丙基二烷基銨鹽或聚伸乙亞胺為基礎的陽離子均聚合物。進

一步較佳者，組合物以組合物的總乾重量為基礎具有的固體含量自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。亦較佳者，組合物的 Brookfield 黏度為自 50 至 2500 mPa·s (25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(25°C)。

根據本發明又另一方面，提供一種包含碳酸鈣的水性組合物在紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用的用途。根據本發明又另一方面，提供一種包含碳酸鈣的水性組合物在作為紙張填充劑的用途。較佳者，包含碳酸鈣的水性組合物係作為噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷及/或平版印刷，較佳為等噴墨數位印刷之承載物。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的黑色光學密度。

圖 2 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的彩色(CMY)光學密度。

圖 3 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的黑色印墨起斑(mottling)。

圖 4 描繪本發明包含碳酸鈣的水性組合物製備的經塗佈紙張產物的彩色(藍色)印墨起斑。

### 【實施方式】

本發明有利的具體實例係如相應後附申請專利範圍所定義。

根據本發明一個具體實例，至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有固有

## 申請專利範圍

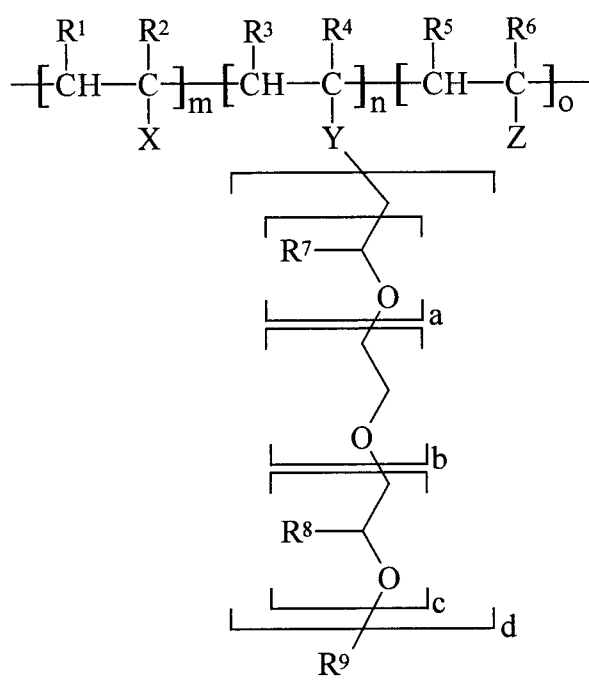
1. 一種包含碳酸鈣的水性組合物，其包含
  - a) 包含碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 10 重量%，
  - b) 至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷(specific charge)- 5 至- 500 C/g(pH 8)，
  - c) 視需要至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，以及
  - d) 至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，藉此鹽總量至少 95 重量%溶於組合物中，以及

其中該組合物具有 Brookfield 黏度低於 2500 mPa· s(20 °C)。

2. 如申請專利範圍第 1 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有平均分子量  $M_w$  介於 10 000 以及 10 000 000 克/莫耳之間的範圍，較佳介於 15000 以及 7500000 克/莫耳之間的範圍，更佳介於 20 000 以及 5000000 克/莫耳之間的範圍，又更佳介於 25000 以及 1000000 克/莫耳之間的範圍，以及最佳介於 30 000 以及 150000 克/莫耳之間的範圍。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的 包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物具有固有黏度在 5 至 500 毫升/克範圍，較佳在 10 至 400 毫升/克範圍以及最佳在 20 至 300 毫升/克範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少

一種陰離子帶電梳狀聚合物具有比電荷自-10 C/g 至-500 C/g(pH 8)，較佳自-10 /g 至-300 C/g (pH 8)，更佳自-10C/g 至-150 C/g(pH 8)，又更佳自-10C/g 至-135 g/C (pH 8)，以及最佳自-10 C/g 至-100 C/g (pH 8)。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含式(I)結構單元



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  獨立地選自氫或烷基，較佳具有 1 至 40 個碳原子，

X 係帶負電官能基團，

Y 代表官能連結基團，其係獨立選自由醚、酯、胺基甲酸酯以及醯胺基團組成之群，

Z 係帶正電官能基團，

$R^7$  以及  $R^8$  係獨立選自氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基，

R<sup>9</sup>係選自氫或具有 1 至 40 個碳原子的烷基，

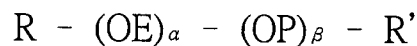
a、b、c 以及 d 係具有自 5 至 150 數值的整數，且 a、b、c 或 d 中至少一個具有大於 0 的數值，以及

n、m 以及 o 係經選擇使得陰離子帶電聚合物具有比電荷自 -5 C/g 至 -500 C/g (pH 8)。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物包含

a) 5 重量%至 40 重量%，較佳 5 重量%至 20 重量% (以單體總量為基礎)之(甲基)丙烯酸，

b) 60 重量%至 95 重量%，較佳 80 重量%至 95 重量%(以單體總量為基礎)之至少一種式(II)單體



(II)

其中 R 係選自甲基丙烯酸酯或甲基丙烯基-胺基甲酸酯的可聚合的官能基團，

OE 以及 OP 分別代表環氧乙烷以及環氧丙烷，

$\alpha$  以及  $\beta$  係各自具有自 0 至 150 數值之整數且  $\alpha$  或  $\beta$  至少一者具有大於 0 之數值，

R'代表氫或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其量以組合物的總乾重量為基礎，為自 0.01 至 10 重量%，較佳自 0.05 至 5 重量%，更佳自 0.1 至 3

- 重量%，又更佳自 0.15 至 2.5 重量%以及最佳自 0.2 至 2 重量%或自 0.15 至 1.75 重量%。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該包含碳酸鈣的材料係研磨碳酸鈣，沉澱碳酸鈣，改質碳酸鈣或其混合物。
  9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該包含碳酸鈣的材料具有重量中值粒徑  $d_{50}$  自 0.1 至 100  $\mu\text{m}$ ，自 0.25 至 50  $\mu\text{m}$ ，或自 0.3 至 5  $\mu\text{m}$ ，較佳自 0.4 至 3.0  $\mu\text{m}$ 。
  10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含含有碳酸鈣的材料，其量以組合物的總乾重量為基礎為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。
  11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該黏結劑係選自包含聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、澱粉、蛋白質例如酪蛋白、纖維素以及纖維素衍生物例如乙基羥基乙基纖維素及/或羧基甲基纖維素以及其混合物之組群，較佳者黏結劑係選自聚乙烯醇以及聚乙烯乙酸酯。
  12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 2.5 以及 20 重量%之間，較佳介於 5 以及 17 重量%之間以及最佳介於 12 以及 16 重量%之間。
  13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其該中至少一種二價或三價陽離子的鹽係選自二價或三價陽離子的氯化物鹽，二價或三價陽離子的溴化物鹽，二價或三價陽離子的硫酸鹽以及其混合

物，較佳為二價或三價陽離子的氯化物鹽。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該至少一種二價或三價陽離子的鹽係二價或三價陽離子的氯化鹽，其係選自包含氯化鈣，氯化鎂、氯化鋁、氯化鋅、氯化錳以及其混合物之組群，較佳為氯化鈣。
15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 3 以及 17 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，更佳介於 5 以及 15 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，又更佳介於 6 以及 13 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中，以及最佳介於 7 以及 12 重量%之間，藉此鹽總量的至少 95 重量%被溶於組合物中。
16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物包含進一步添加劑例如固定助劑如以單體單元為基礎之陽離子均聚物，例如二烯丙基二烷基銨鹽以及聚伸乙亞胺。
17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物具有固體含量，以組合物的總乾重量為基礎，為自 10 至 70 重量%，較佳自 20 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。
18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的包含碳酸鈣的水性組合物，其中該組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500mPa·s(在 25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(在 25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(在 25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(在 25°C)。

19. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟
- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項所定義的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所定義的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - e) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，
  - f) 使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 a)之該水接觸，
  - g) 在步驟 f)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，
  - h) 視需要在步驟 f)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 d)之該至少一種黏結劑接觸，以及
  - i) 在步驟 g)之前或之後，較佳在步驟 g)之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。
20. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的

水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所定義的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- e) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以組合物的總乾重量為基礎為介於 1 以及 20 重量%之間，
- f) 以任何順序混合步驟 a)之該水、步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- g) 分散及/或研磨步驟 f)所得之該懸浮液，
- h) 視需要使步驟 g)所得之該碳酸鈣懸浮液與步驟 d)之該至少一種黏結劑接觸，
- i) 在步驟 g)之後，使步驟 g)所得之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸或在步驟 h)之後，使步驟 h)之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽接觸。

21. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的

水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
  - b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
  - c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
  - d) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項所定義的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，
  - e) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項所定義的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
  - f) 混合步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽，
  - g) 使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 a)之該水接觸，
  - h) 在步驟 g)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 f)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物接觸，
  - i) 視需要在步驟 g)以前及/或期間及/或之後及/或在步驟 h)以前及/或期間及/或之後，使步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 e)之該至少一種黏結劑接觸。
22. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所定義之包含碳酸鈣的水性組合物的方法，其包含以下步驟

- a) 提供水，
- b) 提供如申請專利範圍第 1 或 8 至 10 項中任一項的包含碳酸鈣的材料，
- c) 提供如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，其具有比電荷-5 至-500 C/g(pH 8)，
- d) 提供如申請專利範圍第 1 或 13 至 15 項中任一項的至少一種二價或三價陽離子的鹽，其量以步驟 c)至少一種陰離子帶電梳狀聚合物的總乾重量為基礎為介於 10 至 50 重量%之間，
- e) 視需要提供如申請專利範圍第 1 或 11 至 12 項中任一項的至少一種黏結劑，其量以組合物的總乾重量為基礎為至少 2.5 重量%，
- f) 混合步驟 c)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物與步驟 d)之該至少一種二價或三價陽離子的鹽，
- g) 以任何順序混合步驟 a)之該水、步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料與步驟 f)之該至少一種陰離子帶電梳狀聚合物，以形成懸浮液，
- h) 分散及/或研磨步驟 g)所得之該懸浮液，
- i) 視需要使步驟 h)之該碳酸鈣懸浮液與步驟 e)之該至少一種黏結劑接觸。

23. 如申請專利範圍第 19 至 22 項中任一項的方法，其中步驟 b)之該包含碳酸鈣的材料係與進一步添加劑例如固定助劑如以單體單元為基礎之陽離子均聚合物，例如二烯丙基二烷基銨鹽以及聚伸乙亞胺接觸。

24. 如申請專利範圍第 19 至 22 項中任一項的方法，其中該組合物，以組合物的總乾重量為基礎，具有固體含量自 10 至 70 重量%，較佳自 20

- 至 65 重量%，更佳自 25 至 60 重量%。
25. 如申請專利範圍第 19 至 22 項中任一項的方法，其中該組合物的 Brookfield 黏度係自 50 至 2500 mPa·s(在 25°C)，較佳自 25 至 2000mPa·s(在 25°C)，更佳自 25 至 1500mPa·s(在 25°C)以及最佳自 150 至 2000mPa·s(在 25 °C)。
  26. 一種如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項的該包含碳酸鈣的水性組合物的用途，其係用於紙張、紙張塗佈、塑膠及/或塗料應用。
  27. 一種如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項的該包含碳酸鈣的水性組合物的用途，其係用於紙張的填充劑。
  28. 如申請專利範圍第 26 項的用途，其中該包含碳酸鈣的水性組合物係用作噴墨數位印刷、柔板印刷、凹印輪轉印刷及/或平版印刷，較佳用作噴墨數位印刷的承載物。