



(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 201313843 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101129684

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : *C09C1/02 (2006.01)* *C09C3/10 (2006.01)*
 C09C3/04 (2006.01) *D21H17/64 (2006.01)*
 D21H19/38 (2006.01) *A01G13/02 (2006.01)*

(30)優先權：2011/08/31 歐洲專利局 11 179 604.1
 2011/09/07 美國 61/531,662

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

(72)發明人：岡藤拜恩 丹尼爾 GANTENBEIN, DANIEL (CH)；史考寇夫 喬琪 SCHOELKOPF,
 JOACHIM (DE)；傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(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：25 項 圖式數：3 共 47 頁

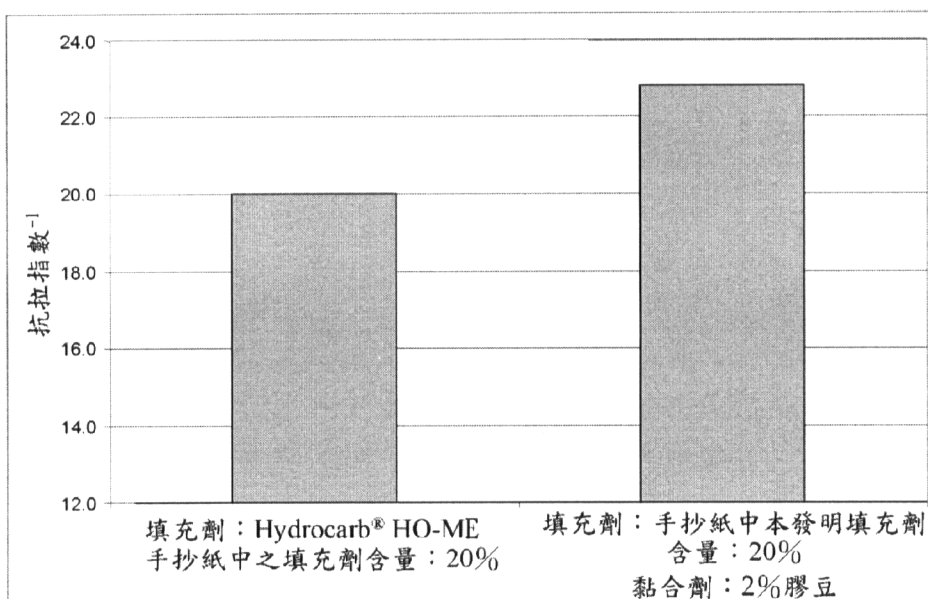
(54)名稱

製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法

PROCESS FOR PREPARING SELF-BINDING PIGMENT PARTICLE SUSPENSIONS

(57)摘要

本發明係關於製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，且本發明係關於自黏性顏料粒子懸浮液以及包含自黏性顏料粒子之紙製品及自黏性顏料粒子懸浮液作為填料材料之用途。





(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 201313843 A1

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：101129684 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 16 日

(51) Int. Cl. : C09C1/02 (2006.01) C09C3/10 (2006.01)
C09C3/04 (2006.01) D21H17/64 (2006.01)
D21H19/38 (2006.01) A01G13/02 (2006.01)

(30) 優先權：2011/08/31 歐洲專利局 11 179 604.1
2011/09/07 美國 61/531,662

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

(72) 發明人：岡藤拜恩 丹尼爾 GANTENBEIN, DANIEL (CH)；史考寇夫 喬琪 SCHOELKOPF,
JOACHIM (DE)；傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(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：25 項 圖式數：3 共 47 頁

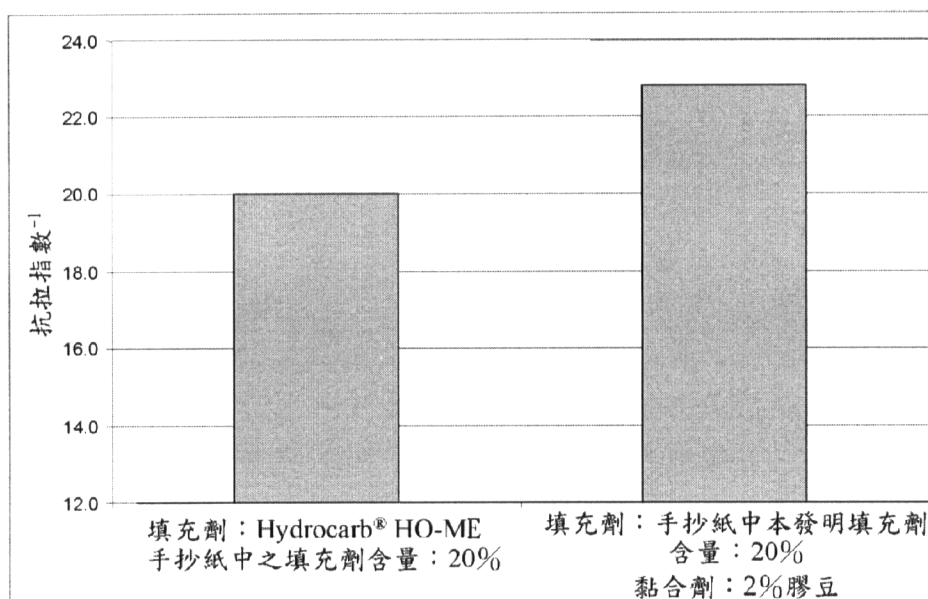
(54) 名稱

製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法

PROCESS FOR PREPARING SELF-BINDING PIGMENT PARTICLE SUSPENSIONS

(57) 摘要

本發明係關於製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，且本發明係關於自黏性顏料粒子懸浮液以及包含自黏性顏料粒子之紙製品及自黏性顏料粒子懸浮液作為填料材料之用途。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101129684

C09C 1/02 (2006.01)

※申請日：101.8.16

※IPC 分類：

3/0 (2006.01)

3/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

D21H 1/64 (2006.01)

1/38 (2006.01)

製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法

A01G 13/02 (2005.01)

Process for preparing self-binding pigment particle suspensions

二、中文發明摘要：

本發明係關於製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，且本發明係關於自黏性顏料粒子懸浮液以及包含自黏性顏料粒子之紙製品及自黏性顏料粒子懸浮液作為填料材料之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing self-binding pigment particle suspensions, to a self-binding pigment particle suspension as well as to a paper product comprising self-binding pigment particles and to the use of the self-binding pigment particle suspension as filler material.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，且本發明係關於自黏性顏料粒子懸浮液以及包含自黏性顏料粒子之紙製品及自黏性顏料粒子懸浮液作為填料材料之用途。

【先前技術】

礦物材料及黏合劑為用於製造諸如油漆材料、紙材料及塑膠材料之大量產品之主要成分。其中，諸如碳酸鈣之礦物材料及其他粒狀材料貢獻機械性質及光學性質，同時黏合劑為欲生產之最終產品之各個成分提供必要吸附及內聚，該黏合劑大體為基於乳膠及具有水性懸浮液或分散液之形態。

為避免單獨搬運礦物材料及黏合劑之邏輯困難，且進一步為避免在礦物材料及黏合劑之相當混合物中發展之多餘物理互動及化學互動，已開發自黏性顏料粒子且該等自黏性顏料粒子為該行業所熟知。就此點而言，可將貢獻礦物材料性質及黏合劑性質兩者之自黏性顏料粒子直接實施在各種應用中。此也稱為自黏性顏料粒子之獨特產品係指由礦物材料及黏合劑形成之不同固體粒子，該等不同固體粒子相互密切結合。內聚力使得可提供具有優良機械穩定性之自黏性顏料粒子。

藉由在有黏合劑之情況下實施研磨礦物材料之至少一個步驟之方法製備自黏性顏料粒子，其中研磨係指引起粒

子尺寸減少之操作；自黏性顏料粒子中之礦物材料具有比用來產生該等自黏性顏料粒子之初始礦物材料小的直徑。在包括 WO 2006/008657、WO 2006/128814 及 WO 2008/139292 之大量文件中描述有此等自黏性顏料粒子。

然而，在此領域中仍存在對製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法的需要，該方法將解決一或更多以下多方面技術問題：

- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，該自黏性顏料粒子之懸浮液產生具有黏合劑含量之紙塗層，該黏合劑含量低於通常用於製備此等紙塗層之乳膠黏合劑之含量；
- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，該自黏性顏料粒子之懸浮液允許為紙製品提供填料材料以使得紙製品具有足夠抗拉指數，較佳地至少 10 Nm/g 之抗拉指數；
- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，以使得將所獲得懸浮液中基於化石資源之組分含量降低，即，自黏性顏料粒子懸浮液包含自可再生資源獲得之黏合劑；
- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，以使得所獲得懸浮液提供高於對應懸浮液之生物分解性，該對應懸浮液以通常用於製備此懸浮液之基於乳膠之黏合劑來製備；
- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，該自黏性顏料粒

子懸浮液具有足夠微生物學穩定性以使得將所獲得懸浮液及自此懸浮液製備之最終產品之積汗延遲；

- 製備自黏性顏料粒子之懸浮液，該自黏性顏料粒子懸浮液含有較少膠黏材料以使得在該懸浮液之製備、儲存及應用期間所使用之器具上觀察到較少沉積物，即，提供更好搬運之懸浮液。

對改良製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法存在持續需要，該方法解決所描述之前述技術問題且尤其允許降低此等懸浮液中聚合的基於乳膠之黏合劑之含量。

【發明內容】

因此，本發明之目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該等自黏性顏料粒子懸浮液具有基於乳膠之黏合劑之降低含量。另一目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法以使得自此懸浮液製備之紙製品的抗拉指數為10 Nm/g。甚至另一目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該等自黏性顏料粒子懸浮液具有基於化石資源之組分之降低含量。更進一步目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該等自黏性顏料粒子懸浮液與以乳膠黏合劑製備之懸浮液相比具有增大之生物分解性。本發明之又一目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該等自黏性顏料粒子懸浮液提供足夠微生物學穩定性。另一目的為提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該方法可在有成本效益之條件下執行，亦即，藉由避免成本密集型原

材料及/或密集型清洗步驟而執行。進一步目的可自本發明之以下描述中獲得。

儘管申請人知道作為解決方案，未公開之歐洲專利申請案第 11 160900.4 號描述製備自黏性顏料粒子之方法，該方法包含以下步驟：a)提供水性礦物顏料懸浮液，b)提供至少一種聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種羧甲基纖維素，該至少一種羧甲基纖維素具有在 0.4 至 2.0 範圍內之羧化度且具有在 3 ml/g 至 300 ml/g 範圍內之固有黏度，c)使步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料懸浮液混合且調整所獲得懸浮液之固體含量，以便該固體含量佔懸浮液總重量之 45%至 80%，及 d)研磨步驟 c)之水性礦物材料懸浮液，且未公開之歐洲專利申請案第 11 160926.9 號描述製備自黏性顏料粒子之方法，該方法包含以下步驟：a)提供水性礦物顏料懸浮液，b)提供至少一種聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種改質多糖，該至少一種改質多糖具有在 0.4 至 2.0 範圍內之羧化度且具有在 3 ml/g 至 300 ml/g 範圍內之固有黏度，其中黏合劑之碳顯示黏合劑中 ^{14}C 至 ^{12}C 之核轉變速度介於每克碳每小時 900 轉變與 920 轉變之間，c)使步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料懸浮液混合且調整所獲得懸浮液之固體含量以便該固體含量佔懸浮液總重量之 45 重量%至 80 重量%，及 d)研磨步驟 c)之水性礦物材料懸浮液直至具有小於 1 μm 之粒度之自黏性顏料粒子之部份大於顏料粒子總重量之 5 重量%，本發明中藉由本文所界定之標的解決前述目的及其他目的。

根據本發明之第一方面，提供製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，其中該方法包含以下步驟：

a)提供水性顏料材料懸浮液，

b)提供至少一種聚合黏合劑，其中該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元，

c)使步驟 b)之聚合黏合劑與步驟 a)之水性顏料材料懸浮液混合；及

d)研磨步驟 c)之水性顏料材料懸浮液。

發明人驚喜地發現，根據本發明之前述方法產生自黏性顏料粒子懸浮液，該等自黏性顏料粒子懸浮液提供黏合劑以及膠黏材料及基於化石資源之組分之降低含量、足夠之生物分解性及微生物穩定性且給予自此懸浮液製備之紙製品至少 10 Nm/g 之抗拉指數。更確切而言，發明人發現藉由添加界定之多糖作為黏合劑可改良自黏性顏料粒子懸浮液之性質，該界定之多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元。

應理解，出於本發明之目的，以下術語具有以下意義：

本發明詮釋之術語水性「顏料材料」懸浮液涵蓋天然材料及/或合成材料，如碳酸鈣、滑石、白堊、白雲石、雲母、二氧化鈦等。

本發明詮釋之術語水性顏料材料「懸浮液」包含不溶性固體及水及視需要選用之另外添加物，且通常含有大量固體，因此更有黏性且大體具有高於形成該懸浮液之液體之密度。

本發明所使用之術語「黏合劑」為化合物，該化合物習知用來將混合物中兩種或兩種以上其他材料黏合在一起。然而，在本發明之方法中黏合劑具有除聚合外之作用，即改良自黏性顏料粒子懸浮液製備之產品之抗拉指數之作用。

本發明詮釋之術語「包含半乳糖單元及/或甘露糖單元之多糖」係指聚合碳水化合物結構，該等聚合碳水化合物結構由藉由糖苷鍵結合在一起之複數個半乳糖單元及/或甘露糖單元形成。該等結構經常為直鏈，但可含有各種分支度。

本發明之又一方面係針對可藉由該方法獲得之自黏性顏料粒子懸浮液。

本發明之另一方面係針對包含自黏性顏料粒子之紙製品，其中該等顏料粒子至少局部塗覆有至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元。較佳紙製品在添加 20 重量%之填料時具有至少 10 Nm/g、較佳地至少 15 Nm/g、更佳地至少 20 Nm/g 且最佳地至少 22 Nm/g 之抗拉指數。

本發明之又一方面係針對自黏性顏料粒子懸浮液作為填料材料之用途。較佳地是，將該填料材料使用在紙應用、塑膠應用、油漆應用、混凝土應用及/或農業應用中。進一步較佳地是，將自黏性顏料粒子懸浮液用在造紙機之濕端製程應用、煙捲紙應用及/或塗佈應用中，或作為輪轉式凹版及/或平版印刷及/或數位印刷之支持。同樣較佳地是，自

黏性顏料粒子懸浮液用來降低植物葉片之日光及 UV 曝光。

【實施方式】

當參考以下製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之較佳具體態樣或技術細節時，應理解，該等較佳具體態樣及技術細節亦參考本發明之自黏性顏料粒子懸浮液、包含顏料材料之本發明紙製品以及本文界定之自黏性顏料粒子懸浮液之用途，反之亦然（就可適用而言）。若例如敘述在製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法中提供之水性顏料材料懸浮液包含選自包含以下物質之群組之顏料材料：碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或以上之混合物，則本發明之自黏性顏料粒子懸浮液、本發明之包含顏料材料之紙製品以及自黏性顏料粒子懸浮液之用途較佳地包含選自包含以下物質之群組之顏料材料：碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或以上之混合物。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，步驟 a)之顏料材料懸浮液包含選自包含以下物質之群組之顏料材料：碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或以上之混合物，且其中含有碳酸鈣之礦物較佳地包含白雲石，混合碳酸鹽基填料較佳地選自與鎂相關聯之鈣、黏土、滑石、滑石碳酸鈣混合物、碳酸鈣高嶺土混合物或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母之混合物或與合成纖維或天然纖維之混合物，或礦物之共結構物，較佳地為滑石碳酸鈣共結構物或滑石二氧化鈦共結構物或碳酸鈣二氧化鈦共結構物。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，碳酸鈣為研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或以上之混合物。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之另一較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及甘露糖單元。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑包含至少一種多糖之陽離子衍生物。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈，較佳地，1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈與 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,6 鏈接。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之另一較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖具有自 6:1 至 1:1 之甘露糖單元與半乳糖單元之比值，較佳地自 5:1 至 1:1，更佳地自 4:1 至 1:1 且最佳地自 3:1 至 1:1。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑具有水膠體溶液或幹材料之形態，較佳地為水膠體溶液之形態。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，步驟 b)之黏合劑具有水膠體溶液之形態，

該水膠體溶液具有佔溶液之總重量之自 0.05 重量%至 10 重量%之黏合劑濃度，較佳地自 0.1 重量%至 5 重量%，更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.1 重量%至 1 重量%。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之另一較佳具體態樣，將步驟 c)中之黏合劑以佔顏料材料懸浮液之總重量之自 0.1 重量%至 10 重量%之量添加至水性顏料材料懸浮液，較佳地自 0.05 重量%至 5.0 重量%，更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.25 重量%至 1 重量%。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，調整步驟 c)中之固體含量以使得該固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%，較佳地自 1 重量%至 80 重量%，更佳地自 5 重量%至 60 重量%，甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15 重量%至 45 重量%。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，在步驟 c)期間及/或在步驟 c)之後執行研磨步驟 d)，較佳地在步驟 c)之後。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之另一較佳具體態樣，在自 10°C 至 110°C 之溫度下執行研磨步驟 d)，較佳地自 20°C 至 60°C 且最佳地自 20°C 至 45°C。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，執行研磨步驟 d)直至具有小於 1 μm 之粒度之自黏性顏料粒子佔顏料粒子之總重量之部份大於 5 重量%，較佳地大於 20 重量%，更佳地大於 40 重量%，更佳地

大於 50 重量%且最佳地大於 60 重量%。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，分批執行或連續執行研磨步驟 d)，較佳地連續執行。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之另一較佳具體態樣，該方法進一步包含濃縮所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)，以使得懸浮液中之固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 45 重量%，較佳地自 45 重量%至 80 重量%，更佳地自 50 重量%至 80 重量%，甚至更佳地自 60 重量%至 79 重量%且最佳地自 65 重量%至 78 重量%。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之一個較佳具體態樣，在步驟 d)之前或之後執行濃縮步驟 e)。

根據製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之又一較佳具體態樣，在步驟 c)及/或步驟 d)之前或期間或之後添加分散劑。

如上所陳述，製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法包含步驟 a)、b)、c)及 d)。下文參考本發明之更多細節且尤其參考製備自黏性顏料粒子懸浮液之本發明方法之前述步驟。

步驟 a)：提供水性顏料材料懸浮液

根據本發明方法之步驟 a)，提供水性顏料材料懸浮液。

藉由使粒狀顏料材料與水混合獲得水性顏料材料懸浮液。根據本發明方法欲處理之顏料材料可選自碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或以上之混合物。

根據本發明之較佳具體態樣，顏料材料為碳酸鈣。碳酸鈣可為同樣也稱為重質碳酸鈣之研磨天然碳酸鈣、同樣也稱為輕質碳酸鈣之沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或以上之混合物。

本發明詮釋之「研磨天然碳酸鈣」(Ground natural calcium carbonate; GNCC)為自諸如石灰石、大理石、白堊及以上之混合物之天然源獲得之碳酸鈣，且例如藉由旋流器或分離器經由諸如研磨、篩分及/或分餾之濕及/或幹處理而處理。

本發明詮釋之「改質碳酸鈣」(Modified calcium carbonate; MCC)可以具有內部結構改質或表面反應產物之天然研磨或沉澱碳酸鈣為特徵。根據本發明之較佳具體態樣，改質碳酸鈣為表面反應之碳酸鈣。

本發明詮釋之「沉澱碳酸鈣」(Precipitated calcium carbonate; PCC)為合成材料，通常藉由使二氧化碳與石灰在水性環境中反應後之沉澱或藉由鈣與碳酸鹽源在水中之沉澱或藉由鈣與例如 CaCl_2 及 Na_2CO_3 之碳酸鹽離子自溶液析出之沉澱而獲得。沉澱碳酸鈣以方解石、霰石、六方方解石三個主要結晶形態存在，且該等結晶形態之每一者均具有很多不同的多晶型（晶體慣態）。方解石具有具諸如偏三角面體(S-PCC)、菱形(R-PCC)、六角菱形、軸面、膠狀(C-PCC)、立方體及棱柱(P-PCC)之典型晶體慣態的三方系結構。霰石係具成對六角形棱晶以及薄拉長棱柱、彎曲葉片、陡峭金字塔形、楔形結晶、分叉樹形及珊瑚或蠕蟲狀

形態之不同分類的典型晶體慣態之正斜方晶結構。

在本發明方法之一個較佳具體態樣中，顏料材料包含研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣或改質碳酸鈣之混合物。舉例而言，若顏料材料包含研磨天然碳酸鈣之混合物，則該顏料材料包含選自石灰石、大理石及白堊之至少兩種顏料材料之混合物。

根據本發明之一具體態樣，含碳酸鈣之礦物包含白雲石。

根據較佳具體態樣，混合碳酸鹽基填料係選自與鎂相關聯之鈣及類似物或衍生物、諸如黏土或滑石或類似物或衍生物之各種物質，及該等填料之混合物，諸如滑石碳酸鈣混合物或碳酸鈣高嶺土混合物或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母之混合物或與合成纖維或天然纖維之混合物，或礦物之共結構物，諸如滑石碳酸鈣共結構物、滑石二氧化鈦共結構物或碳酸鈣二氧化鈦共結構物。

步驟 a) 中提供之水性顏料材料懸浮液之粒狀顏料材料可具有的粒度分佈如同習知用於欲生產之產物類型中所涉及之一或更多材料。通常較佳地是，懸浮液中之顏料材料粒子具有自 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} ，較佳地自 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $60\ \mu\text{m}$ 且更佳地自 $0.4\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ ，最佳地自 $0.6\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，例如使用 Micromeritics Instrument 公司之 SedigraphTM 5120 所量測之自 $0.7\ \mu\text{m}$ 至 $1.0\ \mu\text{m}$ 。

值 d_x 表示直徑，粒子之 x 重量%相對於該直徑具有小於 d_x 之直徑。此意謂 d_{20} 值為粒度，在該 d_{20} 值處全部粒子

之 20 重量%之粒度小於 d_{20} ，且 d_{75} 值為粒度，在該 d_{75} 值處全部粒子之 75 重量%之粒度小於 d_{75} 。因此 d_{50} 值為重量中值粒度，在該 d_{50} 值處全部顆粒之 50 重量%之粒大於或小於此粒度。方法及工具為熟習該項技術者所熟知且常見用來決定填料及顏料之顆粒大小。在 0.1 重量% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水性溶液中執行量測。使用高速攪拌器及超音波分散樣品。

在較佳具體態樣中，懸浮液中之顏料材料粒子顯示出自 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，更佳地為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳地為 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且甚至更佳地為 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以上數據使用氮及根據 ISO 9277 之 BET 方法所量測。

本發明之顏料材料粒子懸浮在水中且因此形成水性懸浮液或顏料材料之漿料。

較佳地，步驟 a) 中提供之水性顏料材料懸浮液具有佔顏料材料懸浮液之總重量之自 1% 至 80% 之固體含量，較佳地自 5% 至 60%，更佳地自 10% 至 50% 且最佳地自 15% 至 45%。

步驟 b)：提供至少一種聚合黏合劑

根據本發明方法之步驟 b)，提供至少一種聚合黏合劑。該聚合黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元。

若至少一種多糖中之全部單糖單元屬於相同類型，則亦將該多糖稱為同元多糖或同多糖。若至少一種多糖由多於一種類型之單糖單元組成，則亦將該多糖稱為異元多糖

或異質相多糖。

在本發明之一個較佳具體態樣中，至少一種多糖為同元多糖。較佳地，該同元多糖由複數個半乳糖之重複單元組成。更佳地，半乳糖之重複單元為 α -D-吡喃半乳糖基單元及/或 β -D-吡喃半乳糖基單元。在一個較佳具體態樣中，同元多糖由 β -D-吡喃半乳糖或 α -D-吡喃半乳糖之重複單元組成。在尤其較佳具體態樣中，同元多糖為 1,4 鏈接之 β -D-吡喃半乳糖基單元之直鏈。

另外或替代地，同元多糖由甘露糖之複數個重複單元組成。更佳地，甘露糖之重複單元為 α -D-吡喃甘露糖基單元及/或 β -D-吡喃甘露糖基單元。在一個較佳具體態樣中，同元多糖由 β -D-吡喃甘露糖或 α -D-吡喃甘露糖之重複單元組成。在尤其較佳具體態樣中，同元多糖為 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈。

在本發明之又一較佳具體態樣中，至少一種多糖為包含甘露糖單元及半乳糖單元之異元多糖。較佳地，異元多糖包含選自 α -D-吡喃半乳糖、 β -D-吡喃半乳糖及以上之混合物之半乳糖單元及選自 α -D-吡喃甘露糖、 β -D-吡喃甘露糖及以上之混合物之甘露糖單元。

舉例而言，異元多糖包含 β -D-吡喃甘露糖基單元及 α -D-吡喃半乳糖基單元。在一個較佳具體態樣中，異元多糖包含 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈， α -D-吡喃半乳糖基單元 1,6 鏈接至該 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈。較佳地，異元多糖包含 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖

基單元之直鏈，單個 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,6 鏈接至該 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈。

若至少一種多糖包含含有甘露糖單元及半乳糖單元之異元多糖，則該至少一種多糖具有自 6:1 至 1:1 之甘露糖單元與半乳糖單元之比值，較佳地自 5:1 至 1:1，更佳地自 4:1 至 1:1 且最佳地自 3:1 至 1:1，例如 2:1 之甘露糖單元與半乳糖單元之比值。

舉例而言，至少一種多糖平均每隔一個甘露糖單元包含與 1,6 鏈接之 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈。

另外或替代地，可在本發明方法中利用至少一種多糖之衍生物。例如可藉由經由使用酶、酸、氧化介質、溫度、輻射等改質多糖而獲得此衍生物。製備此等衍生物之方法為熟習該項技術者所熟知。舉例而言，可藉由多糖與環氧丙烷或環氧乙烷之醚化作用而獲得改質，該醚化作用產生羥丙基衍生物或羥乙基衍生物。

在本發明之一個較佳具體態樣中，黏合劑包含至少一種多糖之陰離子衍生物。舉例而言，至少一種多糖之陰離子衍生物為該至少一種多糖之羧甲基衍生物及/或羧甲基羥丙基衍生物及/或羧甲基羥乙基衍生物。

在本發明之又一較佳具體態樣中，黏合劑包含至少一種多糖之陽離子衍生物。舉例而言，藉由使多糖與四級銨鹽之衍生物反應獲得至少一種多糖之陽離子衍生物。

製備該至少一種多糖之此等陰離子衍生物及/或陽離子

衍生物之方法為熟習該項技術者所熟知。

至少一種多糖之陽離子衍生物及/或陰離子衍生物較佳地具有至少 0.01 之羥基之取代度，更佳地為至少 0.05 且可高達 1.0。適當之羥基取代度可自 0.1 至 0.5。

至少一種多糖之分子量較佳地在自 1000 Da 至 1000000 Da 範圍內且通常約 220000 Da。可藉由過氧化氫(H_2O_2)處理調整至少一種多糖之分子量。

在本發明之一個較佳具體態樣中，至少一種多糖為膠豆及/或膠豆衍生物。膠豆包含天然異元多糖（半乳甘露聚糖）且為膠豆種子之胚乳組分，該天然異元多糖由通常處於 1:2 之比值之半乳糖單元及甘露糖單元構成。大體而言膠豆包含與 1,6 鏈接之 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈。通常將含有約 14 至 17 重量%之外皮、35 至 42 重量%之胚乳及 43 至 47 重量%之胚的膠豆種子乾式磨碎且篩分以析出胚乳，該胚乳為商用之工業膠豆。

在一個較佳具體態樣中，在本發明方法中使用處於膠豆之天然形態之膠豆，亦即，未處理之異元多糖。

另外或替代地，可在本發明方法中利用膠豆衍生物。例如藉由經由使用酶、酸、氧化介質、溫度、輻射等改質異元多糖而獲得膠豆衍生物。製備此等膠豆衍生物之方法為熟習該項技術者所熟知。舉例而言，可藉由使用市售之 α -D-半乳糖苷酶獲得改質，該市售之 α -D-半乳糖苷酶對移除 α -D-吡喃半乳糖基單元有用。藉由控制將半乳甘露

聚糖暴露於 α -D-半乳糖苷酶酶之時間長度，可控制自甘露糖單元之直鏈移除 α -D-吡喃半乳糖基單元之程度。另外或替代地，可藉由膠豆與環氧丙烷或環氧乙烷之醚化作用獲得膠豆之改質，該醚化作用產生羥丙基膠豆或羥乙基膠豆。

在本發明之一個較佳具體態樣中，膠豆衍生物為陰離子膠豆衍生物，諸如羧甲基膠豆(carboxymethyl guar; CMG)及/或羧甲基羥丙基膠豆(carboxymethyl hydroxypropyl; CMHPG)及/或羧甲基羥乙基膠豆(carboxymethyl hydroxyethyl guar; CMHEG)。舉例而言，在存在苛性鈉之情況下藉由使膠豆與一氯乙酸反應獲得羧甲基膠豆。

在本發明之又一較佳具體態樣中，膠豆衍生物為藉由使膠豆與四級銨鹽之衍生物反應而獲得之陽離子膠豆衍生物。

陽離子膠豆衍生物及/或陰離子膠豆衍生物具有至少 0.01 之羥基之取代度，較佳地為至少 0.05 且可高達 2。適當之羥基之取代度可自 0.1 至 1。

膠豆之分子量在自 1000 Da 至 1000000 Da 範圍內且大體為約 220000 Da。可藉由過氧化氫(H_2O_2)處理調整膠豆之分子量。

適當之陽離子膠豆衍生物可購自多種商業來源。有用之陽離子膠豆衍生物包括可購自瑞士梅爾施泰滕之 Polygal AG 作為 Polygal CA-310 D 之膠豆衍生物。

適當之天然膠豆可購自多種商業來源。有用之天然膠豆包括可購自瑞士布克斯之 Sigma Aldrich 作為 G4129 之膠

豆。

在本發明之一個較佳具體態樣中，至少一種多糖可溶於水。

本發明詮釋之術語「可溶」係指在溶劑中沒有觀察到離散固體粒子之系統，亦即，至少一種多糖形成水膠體溶液，其中將該至少一種多糖之水膠體粒子分散在溶劑中。

可以水膠體溶液或幹材料之形態提供黏合劑。在一個較佳具體態樣中，以水膠體溶液之形態提供黏合劑。

若以水膠體溶液之形態提供黏合劑，則溶液可具有水性水膠體溶液之形態，亦即，在水中提供聚合黏合劑。或者，水膠體溶液可具有有機懸浮液之形態，亦即，在有機溶劑中提供聚合黏合劑，該有機溶劑係選自包含以下物質之群組：甲醇、乙醇、丙酮及以上之混合物。

舉例而言，以水性水膠體溶液之形態提供黏合劑。

在本發明之一個較佳具體態樣中，黏合劑具有水膠體溶液之形態，該水膠體溶液具有佔溶液之總重量之自 0.05 重量%至 10 重量%之黏合劑濃度，較佳地自 0.1 重量%至 5 重量%，更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.1 重量%至 1 重量%。

步驟 c)：使黏合劑與水性顏料材料懸浮液混合

根據本發明方法之步驟 c)，將步驟 b)之聚合黏合劑與步驟 a)之水性顏料材料懸浮液混合。

在本發明之一個較佳具體態樣中，將黏合劑以佔顏料材料懸浮液之總重量之自 0.1 重量%至 10 重量%、較佳地自

0.05 重量%至 5.0 重量%、更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.25 重量%至 1 重量%之量添加至水性顏料材料懸浮液。

可藉由為熟習該項技術者所熟知之方法調整懸浮液中黏合劑之量。為調整懸浮液中黏合劑之量，可藉由過濾方法、離心分離方法或熱分離方法將懸浮液局部或全部地脫水。舉例而言，可藉由諸如奈米過濾之過濾過方法或諸如蒸發方法之熱分離方法將懸浮液局部或全部地脫水。或者，可添加水至懸浮液直至獲得黏合劑之所要量。

另外或替代地，調整步驟 c)中之固體含量以使得該固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%，較佳地自重量 1%至 80 重量%，更佳地自 5 重量%至 60 重量%，甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15 重量%至 45 重量%。

可藉由為熟習該項技術者所熟知之方法調整懸浮液之固體含量。為調整包含懸浮液之水性顏料材料之固體含量，可藉由過濾方法、離心分離方法或熱分離方法將懸浮液局部或全部地脫水。舉例而言，可藉由諸如奈米過濾之過濾方法或諸如蒸發方法之熱分離方法將懸浮液局部或全部地脫水。或者，可添加水至水性顏料材料懸浮液之粒狀材料（例如，來源於過濾）直至獲得所要固體含量。另外或替代地，可將具有適當降低之固體粒子含量之自黏性顏料粒子懸浮液添加至水性顏料材料懸浮液之粒狀材料直至獲得所要固體含量。

在本發明之方法中，可藉由為熟習該項技術者所熟知之任何習知混合手段使黏合劑與水性顏料材料懸浮液混合。

在本發明之一個較佳具體態樣中，步驟 c) 中獲得之水性顏料材料懸浮液具有自 6 至 12 之 pH，較佳地自 6.5 至 10 且更佳地自 7 至 9。

可以任何適當形態將水性顏料材料懸浮液與黏合劑混合，例如以水膠體溶液或幹材料之形態。較佳地，黏合劑具有水膠體溶液之形態。在一個較佳具體態樣中，黏合劑具有水性水膠體溶液之形態，該水性水膠體溶液佔溶液之總重量之自 0.05 重量%至 10 重量%之黏合劑濃度，較佳地自 0.1 重量%至 5 重量%，更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.1 重量%至 1 重量%。

步驟 d)：研磨水性顏料材料懸浮液

根據本發明方法之步驟 d)，研磨步驟 c) 之水性顏料材料懸浮液。

可藉由為熟習濕研磨領域之技術者所熟知之全部技術及研磨器進行研磨過程。可例如在條件下在任何習知研磨裝置中執行研磨步驟以使得精煉主要源自與次要主體之衝擊，該等習知研磨裝置亦即以下之一或更多者：球磨機、棒磨機、振動磨機、離心衝擊磨機、立式珠磨機、碾磨機或為熟習該項技術者所熟知之其他此類器具。可分批執行或連續執行研磨步驟 d)，較佳地連續執行。

在本發明之一個較佳具體態樣中，欲研磨之水性懸浮

液具有自 6 至 12 之 pH，較佳地自 6.5 至 10 且更佳地自 7 至 9。

另外或替代地，在研磨之後獲得之水性懸浮液具有自 6 至 12 之 pH，較佳地自 6.5 至 10 且更佳地自 7 至 9。

在本發明之一個較佳具體態樣中，在自 10°C 至 110°C、較佳地自 20°C 至 60°C 且最佳地自 20°C 至 45°C 之溫度下執行研磨步驟 d)。

在本發明之一個較佳具體態樣中，在步驟 c)期間及/或之後執行研磨步驟 d)。

舉例而言，在步驟 c)之後執行研磨步驟 d)。

在本發明之一個較佳具體態樣中，執行研磨步驟 d)直至具有小於 1 μm 之粒度之自黏性顏料粒子佔顏料粒子之總重量之部份大於 5 重量%，較佳地大於 20 重量%，更佳地大於 40 重量%，更佳地大於 50 重量%且最佳地大於 60 重量%，以 Sedigraph 5120 量測。

另外或替代地，在本發明方法之步驟 d)中獲得之自黏性顏料粒子可具有根據沉澱法量測之在自 0.05 μm 至 3 μm 範圍內之重量中值粒徑 d_{50} ，較佳地自 0.1 μm 至 2 μm 且最佳地自 0.4 μm 至 1 μm ，例如自 0.6 μm 至 0.8 μm 。另外或替代地，步驟 d)中獲得之自黏性顏料粒子可具有小於 10 μm 之 d_{98} ，較佳地小於 5 μm ，更佳地小於 3 μm 且最佳地小於 2 μm 。

在本發明之一個較佳具體態樣中，步驟 d)中獲得之自黏性顏料粒子顯示出自 1 m^2/g 至 201 m^2/g 之 BET 比表面

積，更佳地 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳地 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且甚至更佳地 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以上數據使用氮及根據 ISO 9277 之 BET 方法量測。

在本發明之一個較佳具體態樣中，步驟 d) 中所獲得懸浮液之固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%，較佳地自 1 重量%至 80 重量%，更佳地自 5 重量%至 60 重量%甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15% 至 45%。

在本發明之一個較佳具體態樣中，本發明方法可直接導致自黏性顏料粒子之高濃度固體懸浮液，亦即，本發明方法不要求額外濃縮步驟。

若獲得自黏性顏料粒子之高濃度固體懸浮液，則所獲得懸浮液之固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 45 重量%且較佳地自 45 重量%至 80 重量%。舉例而言，所獲得懸浮液之固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之自 50 重量%至 80 重量%，較佳地自 60 重量%至 79 重量%且更佳地自 65 重量%至 78 重量%。

在本發明之一個較佳具體態樣中，方法進一步包含濃縮所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)。

在本發明之一個較佳具體態樣中，在步驟 d) 之前或之後執行濃縮步驟 e)。

舉例而言，在步驟 d) 之前執行濃縮步驟 e)。或者，在步驟 d) 之後執行濃縮步驟 e)。

若在本發明方法中實施步驟 e)，則調整所獲得懸浮液

中之固體含量以使得該固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 45 重量%、較佳地自 45 重量%至 80 重量%、更佳地自 50 重量%至 80 重量%、甚至更佳地自 60 重量%至 79 重量%且最佳地自 65 重量%至 78 重量%。

可藉由為熟習該項技術者所熟知之濃縮方法調整所獲得懸浮液之固體含量。借助於例如在蒸發器中之熱過程或借助於例如在諸如奈米過濾之壓濾器及/或離心分離機中之機械過程可實現對應顏料材料懸浮液之濃縮。

在本發明之一個較佳具體態樣中，方法包含濃縮所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)以使得所獲得懸浮液中之固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 65 重量%，更佳地至少 80 重量%且最佳地至少 90 重量%。

在本發明之一個較佳具體態樣中，方法包含濃縮所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)以使得獲得幹產物。

術語「幹產物」應理解為係指顏料粒子，該等顏料粒子具有小於顏料粒子之總重量之 0.5 重量%之總表面水分含量，較佳地小於 0.2 重量%且更佳地小於 0.1 重量%。

若本發明方法進一步包含濃縮所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)以使得獲得幹產物或懸浮液，該幹產物或懸浮液具有佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 65 重量%之固體含量，更佳地至少 80 重量%且最佳地至少 90 重量%，則可再稀釋該幹產物或該懸浮液。若再稀釋該幹產物或該懸浮液，則調整所獲得懸浮液中之固體含量以使得該固體含量佔顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%，較佳地自 1 重

量%至 80 重量%，更佳地自 5 重量%至 60 重量%，甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15 重量%至 45 重量%。

在本發明之一個較佳具體態樣中，在方法步驟 c)及/或步驟 d)之前或期間或之後添加分散劑。

在本發明之一個較佳具體態樣中，本發明方法不涉及研磨期間分散劑之使用或添加。

鑒於如上所界定之製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法之極好結果，本發明之另一方面係指自黏性顏料粒子懸浮液，該自黏性顏料粒子懸浮液可藉由根據本發明之方法獲得。

此懸浮液含有自黏性礦物顏料粒子之高固體含量，且較佳地不含穩定劑及/或分散劑。本發明之自黏性顏料粒子懸浮液在懸浮液之水相中較佳地具有低的總有機含量及/或低的游離黏合劑含量。在 120°C 下乾燥之後藉由在 570°C 下量測燒失量(loss on ignition; LOI)值可決定水相中之總有機含量及/或游離黏合劑含量。

根據本發明之又一方面，提供包含自黏性顏料粒子之紙製品，其特徵在於該等顏料粒子至少局部塗覆有包含半乳糖單元及/或甘露糖單元之至少一種多糖。

較佳地是，包含自黏性顏料粒子之紙製品在添加 20 重量%之填料時具有至少 10 Nm/g、較佳地至少 15 Nm/g、更佳地至少 20 Nm/g 且最佳地至少 22 Nm/g 之抗拉指數。

自本發明之自黏性顏料粒子懸浮液獲得之產物之改良

抗拉指數表明黏合劑對顏料粒子之表面的極好吸附，且因此允許本發明之自黏性顏料粒子用於數個應用中，例如紙應用、油漆應用及塑膠應用。另一應用為塗覆樹葉及/或植物葉片以降低葉片表面之日光及 UV 曝光。同樣良好的內聚性質（介於粒子之間的黏合作用）在此等應用中提供有益之性質。

根據本發明之另一方面，將藉由本發明方法可獲得之自黏性顏料粒子懸浮液用作例如在紙應用、塑膠應用、油漆應用、混凝土應用及/或農業應用中之填料材料。根據本發明之示例性具體態樣，將藉由本發明方法可獲得之自黏性顏料粒子懸浮液使用在紙應用中，例如在造紙機之濕端過程中，較佳地在煙捲紙應用及/或塗層應用中，或較佳地作為輪轉式凹版及/或平版印刷及/或數位印刷之支持。

應理解，上述相對於製造自黏性顏料粒子之本發明方法之有利具體態樣亦可用於製備或界定本發明之懸浮液、紙製品及其用途。換言之，亦可將上述較佳具體態樣及該等具體態樣之任何組合應用至本發明之懸浮液、紙製品及其用途。

基於以下實施例將更好理解本發明之範疇及興趣，該等實施例意欲說明本發明之某些具體態樣且並非為非限定。

實施例

方法及材料

在下文中，描述實施於實施例中之材料及量測方法。

材料之 BET 比表面積

使用氮經由根據 ISO 9277 之 BET 方法量測 BET 比表面積，接著藉由在 250°C 下加熱長達 30 分鐘之週期將樣品老化。在此等量測之前，將樣品過濾、沖洗且在 110°C 下烘箱中乾燥長達至少 12 小時。

粒狀材料之粒度分佈（質量%粒子且直徑 < X）及重量中值粒徑（ d_{50} ）

經由沉澱法，亦即，重力場中沉澱行為之分析，決定粒狀材料之重量中值粒徑及粒徑質量分佈。以 Sedigraph™ 5120 進行量測。

方法及工具為熟習該項技術者所熟知且常見用來決定填料及顏料之顆粒大小。在 0.1 重量% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水性溶液中執行量測。使用高速攪拌器及超音波分散樣品。

水性懸浮液之 pH

在近似 22°C 下使用標準 PH 測定器量測水性懸浮液之 pH。

水性懸浮液之固體含量

使用來自瑞士 Mettler-Toledo 公司之濕度分析儀 HR73 及以下設定決定懸浮液固體含量（亦稱為「幹重」）：120°C 之溫度、自動關閉 3、標準乾燥、5 g 至 20 g 之懸浮液。

手抄紙研究

手抄紙研究及隨後的該紙之機械強度性質之測試係對自黏性顏料至類似纖維素纖維之其他表面之黏合能力之量測。

將精煉至 30°SR 之桉木漿(Jarilyptus)用於此研究。將 60 g (幹) 紙漿摻和物稀釋在 10 dm³ 自來水中，然後添加填料。將懸浮液攪拌長達 30 分鐘。隨後添加 0.06% (以幹重計) 之聚丙烯醯胺 (Polymin 1530, 市售自德國路德維希港之 BASF) 作為保留助劑且使用 Rapid-KÖthen 手抄紙成型器形成 78 g/m² 之片材。使用 Rapid-KÖthen 乾燥劑乾燥每一片材。藉由在加熱至 570°C 下之馬弗爐中燃燒四分之一的幹手抄紙來決定手抄紙中之填料含量。在結束燃燒之後，將殘留物轉移在乾燥器中且允許冷卻下來。當達到室溫時，量測殘留物之重量且質量與四分之一的幹手抄紙之最初量測重量有關。實施例中之填料含量為 20% 至 30%。

手抄紙之機械強度性質之特徵在於在手抄紙之乾燥之後分別根據 ISO 1924-2 及 SCAN-P80:98/TAPPI T541 之抗拉指數及內聚力。

片劑粉碎測試

此測試為對顏料之自黏性能力之量測。該測試為對粉碎片劑所需要之力的量測，該等片劑由自黏性顏料漿料形成。

為說明對因此所獲得顏料粒子之自黏性特徵之適合性，使用膜過濾方法配製片劑。就此點而言，使用由空心鋼管製造之高壓壓濾器類型之設備。藉由蓋件將該管在頂部封閉且該管在底部含有過濾膜。

藉由施加恒壓(15 巴)至量測長達 2 小時至 48 小時之 80 ml 水性顏料材料懸浮液而形成片劑，以使得藉由經由精細

0.025 μm 過濾膜之過濾將水釋放以產生緻密片劑。此方法產生具有約 4 cm 直徑及 1.5 cm 至 2.0 cm 之厚度的片劑。將所獲得片劑在 60°C 下烘箱中乾燥長達 48 小時。

在標題為「Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity」(Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, 第 91-102 頁)之文件中詳細地描述所使用之裝置及方法。

隨後，藉由使用盤磨機(Jean Wirtz, Phoenix 4000)將片劑研磨成為直徑 2.0 cm 至 2.1 cm 及厚度 0.6 cm 至 0.7 cm 之碟狀樣品用於強度測試分析。在標題為「Fluid transport into porous coating structures: some novel findings」(Tappi Journal, 83 (5), 2000, 第 77-78 頁)之文件中描述此過程。在壓力下將該等較小片劑碟粉碎以藉由使用來自德國烏爾姆之 Zwick GmbH & Co. KG 公司之穿透設備 Zwick/Roell Around Z020 測試該等較小片劑盤之強度性質。以 3 mm 每分鐘之形變速度將活塞與樣品接觸，測試停止在 95 重量%形變或 20 kN 處。在量測之第一局部最大值處發生樣品之裂紋。本文給定之值為三個獨立製備片劑之量測之平均且誤差損為該等三個量測之標準差。

聚電解質滴定(PET)

使用 Memotitrator Mettler DL 55 決定水性懸浮液中之聚電解質含量，該 Memotitrator Mettler DL 55 裝備有藉由瑞士 Mettler-Toledo 出售之 Phototrode DP 660。藉由稱量碳酸鈣懸浮液之樣品至滴定容器內且用去離子水將該樣品稀

釋至近似 40 ml 之體積來執行聚電解質含量之量測。隨後，將 10 ml 之 0.01 M 陽離子聚 (N,N-二甲基-3,5-二亞甲基-氯化吡啶) (PDDPC; 自比利時 ACROS Organics 獲得) 於攪拌下在 5 分鐘內緩慢添加至滴定容器內，然後將容器之內容攪拌長達又一 20 分鐘。之後經由 0.2 μm 混合酯膜濾器 (\varnothing 47 mm) 過濾懸浮液且用 5 ml 之去離子水洗滌。用 5 ml 之磷酸鹽緩衝液 pH 7 (Riedel-de Haën, 德國) 稀釋因此所獲得之濾液，然後將 0.01 M 之聚乙烯硫酸鉀 (KPVS; 自海德爾堡之 SERVA Feinbiochemica 獲得) 溶液緩慢添加至濾液以滴定過量陽離子試劑。在此類量測之前藉由 Phototrode DP660 偵測滴定之終點，在去離子水中將該滴定終點調整至 1200 mV 至 1400 mV。根據以下方程式估計執行電荷計算：

$$Q_{\text{aro}} = \frac{((V_{\text{PDDPC}} * I_{\text{PDDPC}}) - V_{\text{KPVS}}) * (-1000)}{E_p * Fk} \quad [\mu\text{Val/g}]$$

$$w_{\text{aro}} = -\frac{Q_{\text{aro}}}{K_{DM} * 100} \quad [\%]$$

$$E_p = \frac{60}{w_{DM} * K_{DM} * Fk}$$

最佳樣品重量之計算：

適於 4 ml 消耗之樣品重量之計算：

$$E_{4\text{ml}} = \frac{E_1 * 6}{(10 - V_{\text{KPVS } 1})}$$

縮寫

E_p = 樣品重量 [g]

w_{DM} = 分散劑含量 [%]

K_{DM} = 分散劑常數 [$\mu\text{Val}/0.1 \text{ mg}$ 分散劑]

Fk = 固體含量 [%]

V_{PDDPC} = 體積 PDDPC [ml]

V_{KPVS} =體積 KPVS [ml]

t_{PDDPC} =滴定度 PDDPC

E_{DM} =分散劑重量 [mg]

Q =電荷 [μ Val/g]

w_{atro} =分散劑含量 atro[%]

E_l =待最佳化之試驗之樣品重量 [g]

$V_{KPVS,l}$ =待最佳化之試驗之試驗消耗 KPVS [ml]

燒失量 (LOI) 方法

對於燒失量之量測，將自黏性顏料材料懸浮液之樣品在微波中在近似 200 W 下乾燥長達約 75 分鐘，以使得該等樣品具有佔粒狀材料之總重量之約 0.5 重量%之最大水分。隨後，藉由使用具有 200 μ m 濾網之 RETSCH 超離心式磨機 (ZM 類型) 及具有 24 個齒狀物之轉子將乾燥之樣品解聚。將 3 g 至 4 g 之所獲得樣品稱量至瓷坩堝內且在約 570°C 下在馬弗爐箱中加熱直至恆定質量。在乾燥器中冷卻之後，帶所獲得殘留物稱重瓷坩堝。本文給定之值為兩個獨立製備樣品之量測之平均。

燒失量為以百分比顯示之絕對量測且根據以下公式計算該燒失量：

$$\frac{100 * (m_1 - m_2)}{m_1}$$

其中

m_1 : 初始重量之質量 [g]

m_2 : 在馬弗爐箱中加熱至約 570°C 下之後的質量 [g]

實施例 1 (本發明實施例)

用來製備漿料之粒狀材料為源自挪威之大理石。

顏料漿料具有佔懸浮液之總重量之約 20 重量%之固體含量。粒狀材料具有 $0.8 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值，小於 $2 \mu\text{m}$ 之 d_{90} 及小於 $1 \mu\text{m}$ 之 d_{60} (全部根據沉澱法量測)。此外，漿料之粒狀材料具有 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(使用氮及 BET 方法量測)。

在將佔懸浮液之總重量之 0.4 重量%之量的膠豆粉末(購自 Sigma Aldrich 的 G4129) 研磨成為粒狀材料之懸浮液之前攪和該膠豆粉末且用溶解式攪拌器攪拌長達 30 分鐘。

經由填充有 460 cm^3 Verac 研磨珠子(0.6 mm 至 1.0 mm) 之 Dynamill Multilab 執行佔約 20 重量%之低固體懸浮液的研磨長達 90 分鐘。研磨腔室具有 600 cm^3 之總容量。將磨機速度設定為 2500 rpm 且將流速設定為 $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。在室溫下執行研磨。

沒有觀察到溫度顯著增大。

藉由 Sedigraph[®]、固體含量、PET、pH 及 LOI 分析所獲得產物。表格 1 總結最終產物之量測細節。

表格 1

	本發明實施例 1
<2 μm /重量%	97.7
<1 μm /重量%	83.0
$D_{50}/\mu\text{m}$	0.56
固體含量/重量%	20.2
PET/ $\mu\text{Eq/g}$	-14.8
pH	6.28
LOI/%	2.6

除此以外，第 1 圖概述自黏性顏料粒子懸浮液對自實施例 1 獲得之懸浮液製備之手抄紙之抗拉指數之作用。

此外，第 2 圖概述自黏性顏料粒子懸浮液對自實施例 1 獲得之懸浮液製備之手抄紙之內聚力（在 z 方向）之作用。

出於比較原因，同樣已量測抗拉指數及對自懸浮液製備之手抄紙之內聚力（在 z 方向）之作用，該懸浮液包含市售產品。因此所使用之顏料粒子為市售的來自瑞士奧夫特林根之 Omya International AG 之 Hydrocarb[®] HO-ME。產物具有天然 CaCO_3 懸浮液之形態且具有佔懸浮液之總重量之 66 重量%之固體含量。以 Sedigraph 5120 量測，懸浮液中之粒狀材料具有 0.8 μm 之重量中值粒徑 d_{50} 值、小於 2 μm 之 d_{90} 及小於 1 μm 之 d_{60} 。此外，Hydrocarb[®] HO-ME 之粒狀材料具有 7 m^2/g 之比表面積（使用氮及 BET 方法量測）。

自第 1 圖及第 2 圖可得出結論，自根據本發明方法產生之懸浮液製備之手抄紙實現約 22 Nm/g 之抗拉指數及至少 475 kPa 之內聚力（在 z 方向）。與此相比，自包含市售顏料粒子之懸浮液製備之手抄紙之量測抗拉指數為 20 Nm/g ，同時內聚力（在 z 方向）低於 400 kPa 。因此，毫無

疑問假定，藉由本發明方法獲得之自黏性顏料粒子之懸浮液對自該懸浮液製備之最終產物之機械強度性質給予正面作用。

實施例 2 (比較實施例)

用來製備漿料之粒狀材料為源自挪威之大理石。

顏料漿料具有佔懸浮液之總重量之約 20 重量%之固體含量。粒狀材料具有 $0.8 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值，小於 $2 \mu\text{m}$ 之 d_{90} 及小於 $1 \mu\text{m}$ 之 d_{60} (全部根據沉澱法量測)。此外，漿料之粒狀材料具有 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(使用氮及 BET 方法量測)。

經由填充有 460 cm^3 Verac 研磨珠子(0.6 mm 至 1.0 mm)之 Dynamill Multilab 執行佔約 20 重量%之低固體懸浮液研磨長達 90 分鐘。研磨腔室具有 600 cm^3 之總容量。將磨機速度設定為 2500 rpm 且將流速設定為 $500 \text{ cm}^3/\text{分鐘}$ 。

沒有觀察到溫度中之顯著增大。

在將佔懸浮液之總重量之 2 重量%之量的膠豆粉末(購自 Sigma Aldrich 的 G4129) 研磨成為懸浮液之前攪和該膠豆粉末且攪拌達短時間週期。膠豆之 PET 量測顯示陰離子電荷 $\leq -150 \mu\text{Eq}/\text{g}$ 。

藉由 Sedigraph[®]、固體含量、PET、pH 及 LOI 分析最終產物。表格 2 總結在添加膠豆之前及添加膠豆之後的量測細節。

表格 2

	比較實施例 2	
	在添加膠豆之前	在添加膠豆之後
<2 $\mu\text{m}/\%$	96.7	97.0
<1 $\mu\text{m}/\%$	77.9	68.8
$D_{50}/\mu\text{m}$	0.61	0.77
固體含量/w 重量 %	-	19.4
PET/ $\mu\text{Eq}/\text{g}$	-	-16.8
pH		6.41
LOI/%	-	2.7

自量測細節可得出結論，在研磨水性顏料材料懸浮液之後添加膠豆產生增大之粒狀材料之重量中值粒徑 d_{50} 值。此外，可推斷具有小於 $1 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑值之懸浮液中之粒狀材料之量減小。因此，毫無疑問假定，比較實施例在懸浮液中產生粒狀材料之不當結塊。

實施例 3 (本發明實施例)

用來製備漿料之粒狀材料為源自挪威之大理石。

顏料漿料具有佔懸浮液之總重量之約 20 重量%之固體含量。粒狀材料具有 $0.8 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值，小於 $2 \mu\text{m}$ 之 d_{90} 及小於 $1 \mu\text{m}$ 之 d_{60} (全部根據沉澱法量測)。此外，漿料之粒狀材料具有 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積(使用氮及 BET 方法量測)。

在將佔懸浮液之總重量之 0.4 重量%之量的膠豆粉末(購自 Sigma Aldrich 的 G4129) 研磨成為粒狀材料之懸浮液之前攪和該膠豆粉末且用溶解式攪拌器攪拌長達 60 分鐘。

經由填充有 460 cm^3 Verac 研磨珠子(0.6 mm 至 1.0 mm)

之 Dynomill Multilab 執行佔約 20 重量重量%之低固體懸浮液研磨長達 90 分鐘。研磨腔室具有 600 cm^3 之總容量。將磨機速度設定為 2500 rpm 且將流速設定為 $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。在室溫下執行研磨。

沒有觀察到溫度中之顯著增大。

製備片劑且在相對於片劑產生首個裂紋所需的最大力 F_{\max} 之片劑粉碎測試中量測該等片劑。詳言之，自此實施例中獲得之懸浮液製備片劑且自包含以下市售產品之懸浮液且不使用黏合劑製備片劑：具有 $0.6 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值之 Covercarb[®] 75-ME、具有 $0.7 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值之 Hydrocarb[®] 90-ME 或具有 $1.7 \mu\text{m}$ 之重量中值粒徑 d_{50} 值之 Omyacarb[®] 1-AV(全部可購自瑞士奧夫特林根之 Omya AG)。

第 3 圖概述自黏性顏料粒子懸浮液對在片劑粉碎測試中量測之片劑產生首個裂紋所需的最大力 F_{\max} 之作用。

自第 3 圖可得出結論，與無黏合劑製備之片劑所需要之小於 350 N 之最大力相比，自根據本發明方法產生之懸浮液製備之片劑需要約 1400 N 之最大力以產生初裂。因此，毫無疑問假定，藉由本發明方法獲得之自黏性顏料粒子之懸浮液對自該等懸浮液製備之最終產物之機械強度性質給予正面作用。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：圖示自黏性顏料粒子懸浮液對自此等懸浮液製備之手抄紙之抗拉指數之作用。

第 2 圖：圖示自黏性顏料粒子懸浮液對自此等懸浮液製備之手抄紙之內聚力（在 z 方向）之作用。

第 3 圖：圖示片劑產生首個裂紋所需要之最大力 F_{\max} 。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該方法包含以下步驟：

a)提供水性顏料材料懸浮液，

b)提供至少一種聚合黏合劑，其中該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元，

c)使步驟 b)之該黏合劑與步驟 a)之該水性顏料材料懸浮液混合，及

d)研磨步驟 c)之該水性顏料材料懸浮液。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a)之該顏料材料懸浮液包含選自包含以下物質之群組之顏料材料：碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或其混合物，且其中該含有碳酸鈣之礦物較佳地包含白雲石，且該混合碳酸鹽基填料較佳地選自與鎂相關聯之鈣、黏土、滑石、滑石-碳酸鈣混合物、碳酸鈣-高嶺土混合物或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母之混合物或與合成纖維或天然纖維之混合物或礦物之共結構物，較佳地為滑石-碳酸鈣共結構物或滑石-二氧化鈦共結構物或碳酸鈣-二氧化鈦共結構物。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該碳酸鈣為研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及甘露糖單元。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中步

驟 b)之該黏合劑包含該至少一種多糖之陽離子衍生物。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基 (β -D-mannopyranosyl) 單元之直鏈，較佳地，1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈與 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,6 鏈接。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖具有自 6:1 至 1:1 之甘露糖單元對半乳糖單元之比值，較佳地自 5:1 至 1:1，更佳地自 4:1 至 1:1 且最佳地自 3:1 至 1:1 之比值。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑具有水膠體溶液或乾材料之形態，較佳地為水膠體溶液之形態。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑具有水膠體溶液之形態，該水膠體溶液具有佔該溶液之總重量之自 0.05 重量%至 10 重量%、較佳地自 0.1 重量%至 5 重量%、更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.1 重量%至 1 重量%之黏合劑濃度。

10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法，其中在步驟 c)中將該黏合劑以佔該顏料材料懸浮液之總重量之自 0.1 重量%至 10 重量%、較佳地自 0.05 重量%至 5.0 重量%、更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.25 重量%至 1 重量%之量添加至該水性顏料材料懸浮液。

11.如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之方法，其中調整步驟 c)中之固體含量以使得固體含量佔該顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%、較佳地自 1 重量%至 80 重量%、更佳地自 5 重量%至 60 重量%、甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15 重量%至 45 重量%。

12.如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之方法，其中在步驟 c)期間及/或之後執行研磨步驟 d)，較佳地在步驟 c)之後。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中在自 10°C 至 110°C、較佳地自 20°C 至 60°C 且最佳地自 20°C 至 45°C 之溫度下執行研磨步驟 d)。

14.如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中執行研磨步驟 d)直至具有小於 1 μm 之粒度之自黏性顏料粒子佔該等顏料粒子之總重量之部份大於 5 重量%、較佳地大於 20 重量%、更佳地大於 40 重量%、更佳地大於 50 重量%且最佳地大於 60 重量%。

15.如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其中分批執行或連續執行研磨步驟 d)，較佳地連續執行。

16.如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之方法，其中該方法進一步包含濃縮該所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)，以使得該懸浮液中之固體含量佔該顏料材料懸浮液之總重量至少 45 重量%、較佳地自 45 重量%至 80 重量%、更佳地自 50 重量%至 80 重量%、甚至更佳地自 60 重量%至 79 重量%且最佳地自 65 重量%至 78 重量%。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中在步驟 d)之前或之後執行濃縮步驟 e)。

18.如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之方法，其中在步驟 c)及/或步驟 d)之前或期間或之後添加分散劑。

19.一種自黏性顏料粒子懸浮液，其可藉由如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之方法獲得。

20.一種包含自黏性顏料粒子之紙製品，其中該等顏料粒子係至少局部塗覆有至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元。

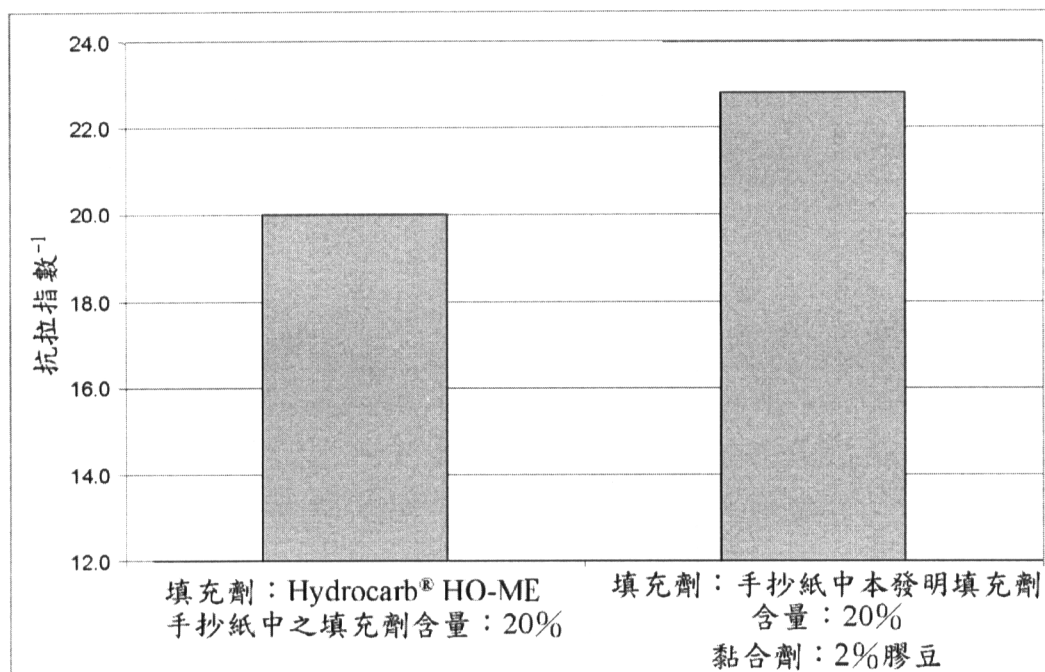
21.如申請專利範圍第 20 項之紙製品，其中該紙製品在添加 20 重量%之填料時具有至少 10 Nm/g、較佳地至少 15 Nm/g、更佳地至少 20 Nm/g 且最佳至少 22 Nm/g 之抗拉指數。

22.一種如申請專利範圍第 19 項之自黏性顏料粒子懸浮液之用途，其係用作填料材料。

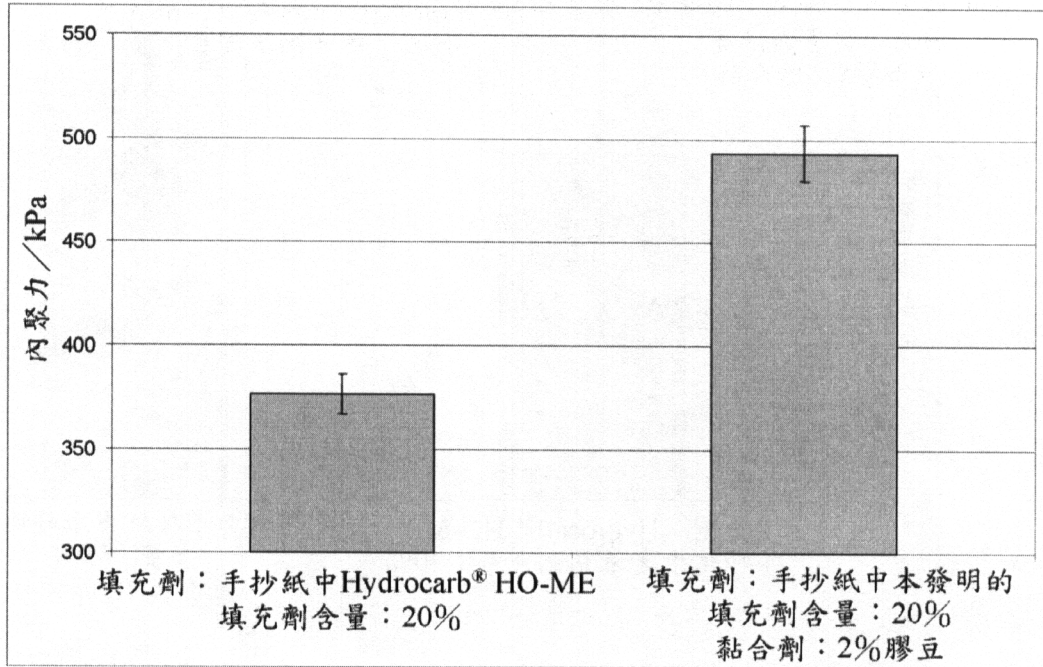
23.如申請專利範圍第 22 項之用途，其中將該填料材料使用在紙應用、塑膠應用、油漆應用、混凝土應用及/或農業應用中。

24.如申請專利範圍第 23 項之用途，其中將該自黏性顏料粒子懸浮液使用在造紙機之濕端過程、煙捲紙應用及/或塗層應用中，或作為輪轉式凹版及/或平版印刷及/或數位印刷之支持物。

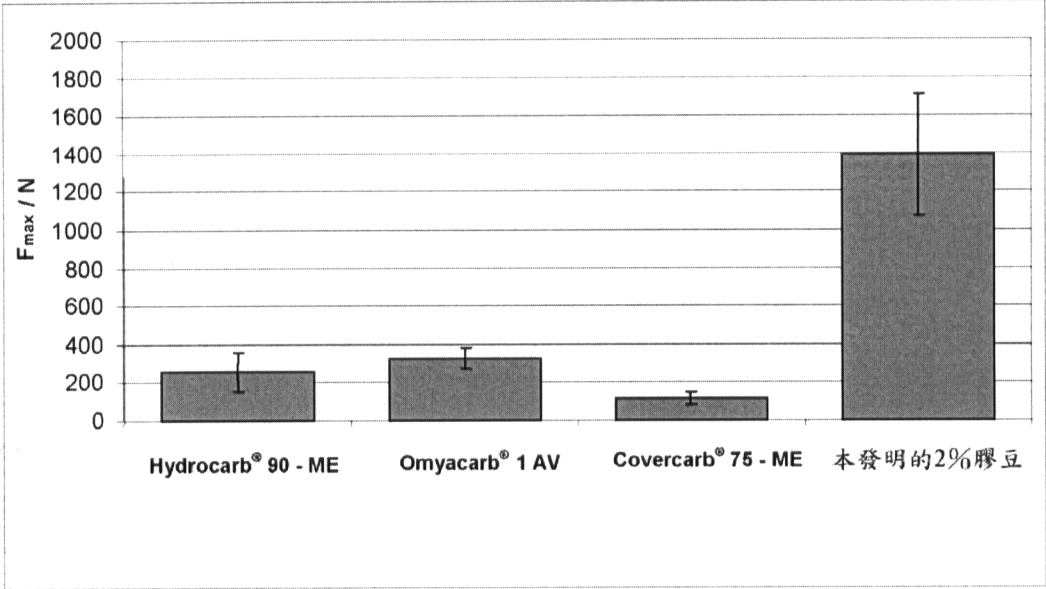
25.如申請專利範圍第 23 項之用途，其中該自黏性顏料粒子懸浮液用來降低植物葉片之日光及 UV 曝光。



第1圖



第2圖



第3圖

七、申請專利範圍：

1.一種製備自黏性顏料粒子懸浮液之方法，該方法包含以下步驟：

a)提供水性顏料材料懸浮液，

b)提供至少一種聚合黏合劑，其中該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元，

c)使步驟 b)之該黏合劑與步驟 a)之該水性顏料材料懸浮液混合，及

d)研磨步驟 c)之該水性顏料材料懸浮液。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a)之該顏料材料懸浮液包含選自包含以下物質之群組之顏料材料：碳酸鈣、含有碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或其混合物，且其中該含有碳酸鈣之礦物較佳地包含白雲石，且該混合碳酸鹽基填料較佳地選自與鎂相關聯之鈣、黏土、滑石、滑石-碳酸鈣混合物、碳酸鈣-高嶺土混合物或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母之混合物或與合成纖維或天然纖維之混合物或礦物之共結構物，較佳地為滑石-碳酸鈣共結構物或滑石-二氧化鈦共結構物或碳酸鈣-二氧化鈦共結構物。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該碳酸鈣為研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及甘露糖單元。

5.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步

驟 b)之該黏合劑包含該至少一種多糖之陽離子衍生物。

6.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖包含 1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基 (β -D-mannopyranosyl) 單元之直鏈，較佳地，1,4 鏈接之 β -D-吡喃甘露糖基單元之直鏈與 α -D-吡喃半乳糖基單元 1,6 鏈接。

7.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑包含至少一種多糖，該至少一種多糖具有自 6:1 至 1:1 之甘露糖單元對半乳糖單元之比值，較佳地自 5:1 至 1:1，更佳地自 4:1 至 1:1 且最佳地自 3:1 至 1:1 之比值。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑具有水膠體溶液或乾材料之形態，較佳地為水膠體溶液之形態。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟 b)之該黏合劑具有水膠體溶液之形態，該水膠體溶液具有佔該溶液之總重量之自 0.05 重量%至 10 重量%、較佳地自 0.1 重量%至 5 重量%、更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.1 重量%至 1 重量%之黏合劑濃度。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在步驟 c)中將該黏合劑以佔該顏料材料懸浮液之總重量之自 0.1 重量%至 10 重量%、較佳地自 0.05 重量%至 5.0 重量%、更佳地自 0.1 重量%至 2 重量%且最佳地自 0.25 重量%至 1 重量%之量添加至該水性顏料材料懸浮液。

11.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中調整步驟 c)中之固體含量以使得固體含量佔該顏料材料懸浮液之總重量之至少 1 重量%、較佳地自 1 重量%至 80 重量%、更佳地自 5 重量%至 60 重量%、甚至更佳地自 10 重量%至 50 重量%且最佳地自 15 重量%至 45 重量%。

12.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在步驟 c)期間及/或之後執行研磨步驟 d)，較佳地在步驟 c)之後。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中在自 10°C 至 110°C、較佳地自 20°C 至 60°C 且最佳地自 20°C 至 45°C 之溫度下執行研磨步驟 d)。

14.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中執行研磨步驟 d)直至具有小於 1 μm 之粒度之自黏性顏料粒子佔該等顏料粒子之總重量之部份大於 5 重量%、較佳地大於 20 重量%、更佳地大於 40 重量%、更佳地大於 50 重量%且最佳地大於 60 重量%。

15.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中分批執行或連續執行研磨步驟 d)，較佳地連續執行。

16.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該方法進一步包含濃縮該所獲得顏料材料懸浮液之步驟 e)，以使得該懸浮液中之固體含量佔該顏料材料懸浮液之總重量至少 45 重量%、較佳地自 45 重量%至 80 重量%、更佳地自 50 重量%至 80 重量%、甚至更佳地自 60 重量%至 79 重量%且最佳地自 65 重量%至 78 重量%。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中在步驟 d)之前或之後執行濃縮步驟 e)。

18.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在步驟 c)及/或步驟 d)之前或期間或之後添加分散劑。

19.一種自黏性顏料粒子懸浮液，其可藉由如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之方法獲得。

20.一種包含自黏性顏料粒子之紙製品，其中該等顏料粒子係至少局部塗覆有至少一種多糖，該至少一種多糖包含半乳糖單元及/或甘露糖單元。

21.如申請專利範圍第 20 項之紙製品，其中該紙製品在添加 20 重量%之填料時具有至少 10 Nm/g、較佳地至少 15 Nm/g、更佳地至少 20 Nm/g 且最佳至少 22 Nm/g 之抗拉指數。

22.一種如申請專利範圍第 19 項之自黏性顏料粒子懸浮液之用途，其係用作填料材料。

23.如申請專利範圍第 22 項之用途，其中將該填料材料使用在紙應用、塑膠應用、油漆應用、混凝土應用及/或農業應用中。

24.如申請專利範圍第 23 項之用途，其中將該自黏性顏料粒子懸浮液使用在造紙機之濕端過程、煙捲紙應用及/或塗層應用中，或作為輪轉式凹版及/或平版印刷及/或數位印刷之支持物。

25.如申請專利範圍第 23 項之用途，其中該自黏性顏料粒子懸浮液用來降低植物葉片之日光及 UV 曝光。

八、圖式：

(如次頁)

