

公告本

97年9月18日	修正 補充
----------	----------

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97116164

※ 申請日期：97.5.2

※ IPC 分類：C03/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

1/02 (2006.01)

使用具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之逆乳液研磨在水性介質中之礦物質及黏結劑之方法

PROCESS FOR GRINDING IN AN AQUEOUS MEDIUM OF MINERAL MATTER AND BINDERS USING A REVERSE EMULSION OF A POLYMER OF ACRYLAMIDE WITH AN ACRYLIC MONOMER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

歐亞發展公司 / OMYA DEVELOPMENT AG

代表人：(中文/英文)

艾瑞克 漢森 / HESSANT, ERIC

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 CH-4665 歐弗瑞根城巴斯樂街 42 號

42 Baslerstrasse, CH-4665 OFTRINGEN, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 派翠克 傑恩 / GANE, Patrick

2. 菲利浦 赫辛格 / HUNZIKER, Philipp

3. 喬琪 史考寇夫 / SCHOELKOPF, Joachim

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 / UK

2. 瑞士 / Switzerland

3. 德國 / Germany

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利、2007.05.11、07290603.5

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係由一種製備乾或呈水性懸浮液或分散液形式之自黏合色素粒子的方法所組成，其中該方法在該製程之一特定階段中使用由在水粒子及至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成的逆乳液。

六、英文發明摘要：

The invention consists of a process for preparation of self-binding pigmentary particles, dry or in aqueous suspension or dispersion, using in a particular stage of the process a reverse emulsion formed from a dispersion in an oily phase of water particles and of at least one polymer of acrylamide with an acrylic monomer.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於在黏合劑的存在下研磨在水性介質中之礦物質之一般領域。

【先前技術】

礦物質粒子及聚合物黏合劑係多種材料，如(例如)塑膠之製造中所用的 2 種基本組分。礦物質粒子，如碳酸鈣顯著賦予最終部件機械及光學特性；至於一般呈經界面活性劑安定化之乳液形式的黏合劑，其提供最終材料之所有成分所需的凝聚力。

粒子以獨特產品形式賦予色素物質及黏合劑之特性的概念已發展數十年：對此使用術語“自黏合色素粒子(self-binding pigmentary particles)”。此類產物係藉由在黏合劑聚合物的存在下研磨水性介質中之礦物質所獲得。此方法立刻產生由黏合劑及原色素物質組成之粒子：黏合劑及礦物質係在這些自黏合色素粒子內緊密結合。如文件 WO 2006/008657(本發明申請案中將更詳細地討論於下)中所說明般，此類粒子之凝聚力相對於色素物質與黏合劑之簡單摻合物的凝聚力獲得明顯改善。

因此，本發明申請案所涉及之方法係利用至少一階段研磨在水性介質中之至少一礦物質及至少一黏合劑聚合物的方法。接著可進行分散、濃縮及乾燥等可能階段。

對熟諳此技者而言，此類型之方法有兩個主要問題。這些問題中首先關於懸浮於水中之自黏合色素粒子沉澱的

普遍現象。因此，熟諳此技者試圖改善這些自黏合色素粒子之水性懸浮液的安定性以可長時間儲存或運送這些懸浮液：其試圖降低沉澱現象。

其次，若在水性介質中研磨階段期間，黏合劑聚合物係存在的，因為這些黏合劑採用經界面活性劑安定化之乳液形式，該等界面活性劑在研磨操作期間係處於高機械應力下：觀察到發泡體之形成。此發泡體具有下列缺點：其最後損害由自黏合色素粒子之水性懸浮液所製成之組成物的某些特性(特別係光學特性)。而且，發泡體的形成造成工業限制，特別係自黏合色素粒子之懸浮液至儲存槽的轉移。

有關製造呈水性分散液形式之自黏合色素粒子的方法之先前技術將於以下討論，以找出供給熟諳此技者解決所得懸浮液發泡及沉澱之雙重問題的方法。

文件 WO 2005/111153 描述一種藉由在分散劑如聚丙烯酸酯的存在下研磨色素填料及黏合劑聚合物以製造呈水性懸浮液形式之粒子的方法。然後，可將依此方式獲得之粒子用於顏料及紙張塗料的製造中。然而，此文件未提供熟諳此技者任何涉及可經設計以解決所得水性懸浮液沉澱及發泡問題之任何可能方法的資訊，因為其甚至未提及這兩個缺點。

文件 WO 93/11183 描述一種藉由摻合以及在水性介質中研磨(第 33 頁，第 33-34 行)以製造粒子之水性懸浮液的方法，其中該等粒子係由色素物質及黏合劑聚合物所組

成。此方法的特徵在於特別藉由將礦物質填料之表面電位調整至介於 0 與 -50 毫伏特之值的分散劑，調整色素物質之起始懸浮液的 Zeta 電位。藉此方式可獲得自黏合色素粒子之安定分散液，其可用於多種塗料如顏料之組成物中。

首先，此文件著重在所述方法中使用增稠劑，特別係呈直接乳液形式之纖維素或丙烯酸試劑(及可能組合之丙烯酸聚合物)的可能性。

熟諳此技者完全了解這些增稠劑所扮演的角色係特別藉由增加介質黏度的方式限制粒子沉澱現象。這些直接乳液形式之纖維素或丙烯酸增稠劑基質溶液在最初為安定傳統礦物質之水性懸浮液(即彼等不含黏合劑聚合物者且無法藉由根據本發明方法獲得)所發展之概念上係為熟諳此技者所熟知。1993 年所公開之文件 CA 2 081 831 已事先描述使用此類產物安定碳酸鈣之水性懸浮液，特別係使用纖維素衍生物(如纖維素羧基甲基)、丙烯酸增稠劑(其可經組合)及三仙膠。

至於發泡問題，此文件之實例所提出的解決方法係由消泡劑如 COGNIS™ 公司所販售之 Nopco™ NXZ 及 PHONE POULENC™ 公司先前販售之 Defoamer™ 643 的使用所組成，其中這兩種產品皆係由石油餾份油所構成。此類產物係以與矽烷化產物或聚矽氧相同的方式廣泛用於製程中以製造“傳統”礦物質之水性懸浮液(使用先前所用之用語)。舉例而言，先前在 1978 年之文件 JP 53 053598 已描述使用聚矽氧降低發泡體在碳酸鈣之水性懸浮液中的存在性。

不像在研磨階段前及/或期間使用分散劑之兩先前文件，文件 WO 2006/016036 描述一種藉由在顏料之黏合劑的存在下研磨，接著導入分散劑的方式製造礦物質於水中之懸浮液的方法。此文件針對所得懸浮物在 100rpm 下 8 天之 Brookfield™ 黏度提出穩定值。首先其未使用任何可直接量化粒子在水性懸浮液中之沉澱現象的試驗。其次，其未指示任何在經過大於 8 天之時間，特別係經過約 1 個月時間的安定性特徵，其係彼等本專利申請案中所指之抗沉澱作用。最後，其未提供熟諳此技者任何抗發泡體形成之可能解決方法的資訊。

同時，文件 WO 2006/008657 描述一種製備自黏合色素粒子之方法，在該發明之一態樣中，其係藉由研磨水中之色素粒子及黏合劑，然後將分散劑導入所得懸浮液中的方式進行。實例 4 及 5 揭示為了在 100rpm 下 14 天的時間獲得穩定的 Brookfield™ 黏度，結合使用直接乳液中之分散劑及潤濕劑：未提出任何有關抗沉澱作用且未進行經過約 1 個月時間的測量。最後，此文件未包含完成在水性介質中研磨色素物質及黏合劑之操作時，任何有關解決發泡問題之方式的教導。

因此，為了解決藉由研磨水性介質中之至少一礦物質及至少一黏合劑所獲得之自黏合色素粒子之水性懸浮液中形成發泡體及沉澱的雙重問題，現有技術教導熟諳此技者使用兩種不同的解決方法，其分別係由下列各者所組成：

- 使用熟知的消泡劑，其係石油餾份油、矽烷化產品

及聚矽氧，

- 及使用呈直接乳液形式之纖維素或丙烯酸(可能組合)增稠劑或三仙膠，

這兩種解決方法係明顯為已知者且描述於藉由研磨及/或分散(但不含聚合物黏合劑)以製造礦物質之水性懸浮液的方法中。

持續其在此領域之研究，申請人已發展一種製備自黏合色素粒子之方法，其中藉由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成的逆乳液係用於此製程之特定點處，後者係用作抗沉澱及消泡劑。

有利地，相對於不含該逆乳液之相同懸浮液，經過至少等於一個月時間之發泡體的存在性及沉澱現象係獲大幅降低。以一特佳方式並利用一經事先描述之逆乳液的獨特產物可獲得消泡及抗沉澱作用與彼等以先前技術由 2 種產物(1 種消泡劑及 1 種抗沉澱劑)之組合物所構成的溶液所獲得者至少相同的結果：此對被迫僅操作單一產物之最終使用者而言立刻代表技術進步及大幅簡化。

如上所指示，相對於研磨水性介質中之至少一礦物質及至少一黏合劑的方法，現有技術未揭示或建議此一由單一產物構成之方法：相反地，為了克服所得自黏合色素粒子之懸浮液發泡及沉澱的問題，其教導結合使用纖維素或丙烯酸(可能組合)增稠劑或三仙膠及呈石油餾份基之油、矽烷化產物或聚矽氧基產物之摻合物形式的消泡劑。

申請人知悉本身已知本發明申請案所主張之特定逆乳

液用途達多年：因此，先前在 1960 年所公開之文件 GB 841 127 已描述一種在丙烯酸與丙烯醯胺之逆乳液中聚合的方法。此類乳液已逐漸發現應用，特別係在非本發明申請案所指之技術領域中，如化粧品、藥理學或除垢中作為增稠劑。因此，文件 US 6 136 305 描述一種在化妝品應用中用作增稠劑之丙烯醯胺與另一多官能基單體之共聚物的逆乳液。

申請人因此已成功地在遠不同於本發明之技術領域中發現將可解決其所具有之技術問題的方法。不希望受任何特定理論所束縛，申請人咸信根據本發明逆乳液之使用可使發泡體的存在性經由含該逆乳液連續相之油的使用而大幅降低，並同時藉由與水構成該逆乳液之分散相之具丙烯酸單體的丙烯醯胺聚合物解決沉澱問題。

【發明內容】

本發明目的因此係由一種製備乾或呈水性懸浮液或分散液形式之自黏合色素粒子的方法所組成，該方法包括下列階段：

a) 形成至少一色素物質之一或多種水性懸浮液並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

b) 形成或採用至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液並將其導入研磨機中以進行階段 c)，及/或形成或採用一或多種乾黏合劑並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

c) 使階段 a)所獲得之該(等)水性懸浮液與階段 b)所獲

得之該(等)水性溶液或懸浮液或乳液及/或該(等)乾黏合劑共研磨以便獲得一自黏合色素粒子之水性懸浮液；

d) 可使階段 c)所獲得之水性懸浮液與至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液共研磨；

e) 可藉由熱及/或機械濃縮而增加階段 c)或 d)所獲得之水性懸浮液的濃度；

f) 可經由至少一分散劑的使用而分散階段 e)所獲得之水性懸浮液；

g) 可乾燥階段 c)或階段 d)或階段 e)或階段 f)所獲得之水性分散液；

且其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液

- 在階段 c)及任何可能階段 d)之後，
- 較佳係在完成階段 e)之後，
- 更佳係在完成階段 f)之後，
- 且極佳係在任何可能階段 g)之前導入該製程中。

本發明目的亦係由一種製備乾或呈水性懸浮液或分散液形式之自黏合色素粒子的方法所組成，該方法包括下列階段：

a) 形成至少一色素物質之一或多種水性懸浮液並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

b) 形成或採用至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液並將其導入研磨機中以進行階段 c)，及/或形成或採用一或多種乾黏合劑並將其導入研磨機中以進行階段

c) ;

c) 使階段 a)所獲得之該(等)水性懸浮液與階段 b)所獲得之該(等)水性溶液或懸浮液或乳液及/或該(等)乾黏合劑共研磨以便獲得一自黏合色素粒子之水性懸浮液；

d) 可使階段 c)所獲得之水性懸浮液與至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液共研磨；

e) 可藉由熱及/或機械濃縮而增加階段 c)或 d)所獲得之水性懸浮液的濃度；

f) 可經由至少一分散劑的使用而分散階段 e)所獲得之水性懸浮液；

g) 可乾燥階段 c)或階段 d)或階段 e)或階段 f)所獲得之水性分散液；

且其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯酸醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液在階段 c)之前及/或期間導入該製程中。

本發明申請案中所用之術語黏合劑係指具有黏合特性之有機本質的天然或合成產物。這些增加初始礦物質之粒子間凝聚力的黏合特性係根據文件 WO 2006/008657 之實施例 1 所述方法測得。

應了解該逆乳液較佳係用於階段 c)之後。

在一包括可能階段 d)之根據本發明方法之較佳具體表現中，該逆乳液係用於階段 d)之後。

最後，另一較佳具體表現係在於該逆乳液係

- 較佳係用於完成階段 e)之後，

- 更佳係用於完成階段 f) 之後，
- 且極佳係用於任何可能階段 g) 之前。

根據本發明方法之各種形式將為熟諳此技者可容易理解的。其將了解其將可(例如)藉由至少進行階段 a)、b)、c) 及 g) 以獲得呈乾燥形式之該等自黏合色素粒子，之後重新形成一該等自黏合色素粒子之懸浮液並最後導入該逆乳液的方式使用本發明方法。

此方法的特徵亦在於該逆乳液相對於其總重量(其中百分比之總和係等於 100%) 包含：

10 至 70 重量% 之水，

10 至 60 重量% 之油，

10 至 40 重量% 至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物，

1 至 5 重量% 之界面活性劑。

此方法的特徵亦在於具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物可藉由一或多種中和劑完全或部分中和，其中該(等)中和劑較佳係選自氨、鈉氫氧化物、鉀及其摻合物，其中該中和劑極偏好為氨。

此方法的特徵亦在於具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物的分子量係介於 10^5 與 10^7 克/莫耳之間。

此方法的特徵亦在於丙烯醯胺：丙烯酸單體之重量比係介於 10：90 與 90：10 之間，較佳係介於 20：80 與 80：20 之間。此方法的特徵亦在於該丙烯酸單體係選自丙烯酸、甲基丙烯酸及其摻合物且較佳係丙烯酸。

此方法的特徵亦在於該油相係由芳族摻合物及/或具 6 至 20 個碳原子，較佳係 12 至 18 個碳原子之烴摻合物之油所構成。

此方法的特徵亦在於該方法相對於色素物質及黏合劑聚合物之乾重係使用 300 至 3,000ppm 之該逆乳液。

此方法的特徵亦在於該色素物質係選自金屬氧化物、氮氧化物、亞硫酸鹽、矽酸鹽及碳酸鹽，如碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、二氧化鈦、緞光白或三氫氧化鋁及其摻合物。

該色素物質較佳係選自合成或天然碳酸鈣之碳酸鹽及其摻合物。

極佳係天然碳酸鈣，如白堊、大理石、方解石、石灰石或其摻合物。

根據本發明方法的特徵亦在於階段 a) 所形成之色素物質之該(等)水性懸浮液包含 1 乾重%至 80 乾重%之色素物質且較佳係包含 15 乾重%至 60 乾重%之色素物質。

此方法的特徵亦在於該方法使用色素物質乾重之低於 20 乾重%，較佳係低於 10 乾重%，極佳係低於 5 乾重%之量的黏合劑聚合物。

此方法的特徵亦在於該黏合劑係選自半晶質黏合劑、具聚乙烯醇基質之黏合劑、聚乙酸乙烯酯、澱粉、酪蛋白、蛋白質、羧基甲基纖維素(CMC)、乙基羥基乙基纖維素(EHEC)、丙烯酸酯之共聚物及其摻合物。

在一較佳方式中，該(等)黏合劑係半晶質乳膠，且更

佳係聚乙烯或呈聚乙烯與其他單體單元如丙烯酸或其他單體之中和形式之共聚物或其摻合物。

根據本發明方法的特徵亦在於階段 b)之該(等)黏合劑係呈一或多種水性溶液或懸浮液或乳液形式或呈乾顆粒形式。

在一較佳方式中，此方法的特徵亦在於階段 b)之該(等)黏合劑係呈一或多種水性溶液或懸浮液或乳液形式。當階段 b)之該(等)黏合劑係採用一或多種水性溶液或懸浮液或乳液形式時，根據本發明方法的特徵亦在於階段 b)所形成之至少一黏合劑的水性溶液或懸浮液或乳液包含 1 重量%至 60 重量%之至少一黏合劑且較佳係 5 重量%至 50 重量%之至少一黏合劑。

當階段 b)之該(等)黏合劑係採用溶液形式時，根據本發明方法的特徵亦在於該(等)黏合劑係聚乙烯蠟或呈聚乙烯與其他單體單元如丙烯酸或其他單體之中和形式之共聚物的乳液、丙烯系酯之共聚物之乳膠乳液或其摻合物。

根據本發明方法的特徵亦在於階段 c)所形成之懸浮液在所得懸浮液中所含之色素物質：黏合劑之比例如以重量比例表示係介於 99：1 與 1：99 之間，較佳係介於 90：10 與 10：90 之間。

此方法的特徵亦在於該方法係經修改以在階段 c)中獲得平均粒子直徑介於 0.1 微米與 10 微米之間，較佳係介於 0.1 微米與 2 微米間之自黏合色素粒子，其中該平均粒子直徑係利用 MALVERN 公司所販售之 MasterSizer™ S 粒度

計(具 3PHD 呈現)所量得。

此方法的特徵亦在於在階段 c)研磨之前及/或期間未使用任何分散劑。

此方法的特徵亦在於在階段 c)研磨之前及/或期間亦使用分散劑。

在一較佳方式中，根據本發明方法的特徵在於階段 c)中未使用任何分散劑。

此方法的特徵亦在於階段 f)中使用分散劑。

當根據本發明方法中使用分散劑時，應了解後者亦可用作潤濕劑，即其作用係使部分或完全疏水性表面部分或完全親水。

在一較佳方式中，該(等)分散劑係選自熟諳此技者所熟知可賦予立體或靜電穩定之有機化合物。

在一較佳方式中，當階段 f)中使用至少一分散劑時，階段 f)中係使用 0.01 重量%至 5 重量%，較佳係 0.01 重量%至 2 重量%之分散劑。

根據本發明方法的特徵亦在於進行階段 g)以獲得乾自黏合色素粒子。

本發明之另一目的係藉由實施階段 g)之根據本發明方法所獲得之乾自黏合色素粒子。

這些乾自黏合色素粒子的特徵亦在於其具有介於 5 微米與 100 微米之間，較佳係介於 10 微米與 30 微米間之平均粒子直徑，其中該平均粒子直徑係利用 MALVERN 公司所販售之 MasterSizer™ S 粒度計(具 3PHD 呈現)所量得。

這些乾自黏合色素粒子的特徵亦在於其係如 WO 2006/008657 之實施例 1 中所定義之自黏合。

這些乾自黏合色素粒子的特徵亦在於將其置於一水性懸浮液中時，其沉澱慢於藉由相同方法而不使用該逆乳液所形成的自黏合色素粒子。

本發明之另一目的係自黏合色素粒子之水性懸浮液，其特徵在於其係藉由根據本發明方法所獲得。

此自黏合色素粒子之水性懸浮液的特徵亦在於該等色素粒子係如 WO 2006/008657 之實施例 1 中所定義之自黏合。

此自黏合色素粒子之水性懸浮液的特徵亦在於該等自黏合色素粒子沉澱慢於藉由相同方法而不使用該逆乳液所形成之自黏合色素粒子之懸浮液。

此自黏合色素粒子之水性懸浮液的特徵亦在於其包含介於 5 重量%與 80 重量%間之色素物質，介於 1 重量%與 30 重量%間之黏合劑，介於 0.03 重量%與 0.3 重量%間之逆乳液及介於 19 重量%與 94 重量%間之水，較佳係在於其包含介於 20 重量%與 40 重量%間之色素物質，介於 5 重量%與 20 重量%間之黏合劑，介於 0.03 重量%與 0.3 重量%間之逆乳液及介於 40 重量%與 75 重量%間之水。

【實施方式】

實施例

實施例 1

此實施例說明具碳酸鈣及苯乙烯-丁二烯黏合劑基質之

自黏合色素粒子之水性懸浮液在製造方法中之用途。

自黏合色素粒子之製造方法

根據下列程序，起初係由製備自黏合色素粒子之濃縮水性分散液開始進行。

在具有固定圓筒、旋轉葉輪、由直徑介於 1 與 1.4 毫米間之玻璃球所構成之研磨主體的 Dyno-Mill™ 型研磨機中水性介質裏研磨下列各者：

- 碳酸鈣，其係 Norwegian 大理石且中值直徑等於 0.8 微米(利用 MICROMERITICS™ 公司所販售之 Sedigraph™ 51 量得)，

- BASF™ 公司所販售名為 Acronal™ S728 之苯乙烯-丙烯酸黏合劑，

- 另一黏合劑，其係乙烯與丙烯酸之共聚物並由 BASF™ 公司以 Polygen™ WE4 之名販售。

調整水、碳酸鈣及 2 種黏合劑之量以使：

- 碳酸鈣與 2 種黏合劑之乾重含量等於研磨後所得懸浮液總重量之 20%，

- 碳酸鈣/Acronal™ S728/Polygen™ WE4 之乾重比係等於 100/9.5/0.5。

該研磨主體的密度係等於 1.8 克/立方厘米。

該研磨室的體積係等於 600 立方厘米。

該研磨機之圓周速度係等於 10 米·秒⁻¹。

因此，研磨後獲得一自黏合色素粒子之水性懸浮液，其中該等自黏合色素粒子之中值直徑係等於 0.5 微米(利用

MICROMERITICS™公司所販售之 Sedigraph™ 5100 量得)。

然後利用每分鐘旋轉 5,500 轉之 Rouan XYX 型離心機將此懸浮液濃縮至碳酸鈣與 2 種黏合劑之乾重含量等於其總重量之 40%。

隨 0.5 乾重%之丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯及丙烯酸丁基酯之聚合物及 0.1 乾重%之丙烯酸及順丁烯二酸酐之聚合物的導入(其中這些用量係相對於碳酸鈣及 2 種黏合劑之乾重)，最後使所得懸浮液分散。

除了試驗編號 1(其為控制組)之外，對於試驗編號 2 至 15，然後各加入根據本發明產物或根據先前技術產物或 2 種先前技術產物之摻合物。產物係以具下面所列意義之字母識別。試驗編號 2 至 9 係使用 1,000ppm 之消泡劑或先前技術之抗沉澱劑。試驗編號 10 至 14 使用 1,000ppm 之消泡劑及 1,000ppm 先前技術之抗沉澱劑。試驗編號 15 至 17 使用 2,000ppm 之根據本發明逆乳液。

名稱係如下所認為者：

- 以“先前技術之抗沉澱劑 1”表示一增稠劑，其係由 COATEX™公司所販售名為 Thixol™ 53L 之 HASE 型組合丙烯酸聚合物並標記成 A1；

- 以“先前技術之抗沉澱劑 2”表示一增稠劑，其係由 ROHM & HAAS™公司所販售名為 Acrysol™ TT945 之 HASE 型組合丙烯酸聚合物並標記成 A2；

- 以“先前技術之抗沉澱劑 3”表示一增稠劑，其係由 COATEX™公司所販售名為 Viscoatex™ 46 之 ASE 型組合

丙烯酸聚合物並標記成 A3；

- 以“先前技術之抗沉澱劑 4”表示一纖維素羥基乙基，其係由 AKZO NOBEL™ 公司以 Bermocoll™ EM 700FQ 為名所販售並標記成 A4；

- 以“先前技術之抗沉澱劑 5”表示三仙膠，其係由 RHODIA™ 公司以 Rhodigel™ 為名所販售並標記成 A5；

- 以“先前技術之消泡劑 1”表示礦物油之調配物，其係由 NOPCO™ 公司以 NOPCO™ NXZ 為名所販售並標記成 B1；

- 以“先前技術之消泡劑 2”表示聚二甲基矽氧烷之直接水性乳液，其係由 RHODIA™ 公司以 Rhodosil™ 422 為名所販售並標記成 B2；

- 以“先前技術之消泡劑 3”表示聚矽氧與疏水物之乳液，其係由 BYK™ 公司以 Byk™ 022 為名所販售並標記成 B3；

- 以“根據本發明消泡劑及抗沉澱劑”表示由在水與具丙烯酸之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所構成的逆乳液，其係由 COATEX™ 公司以 M1201 為名所販售並標記成 C；此分散液包括 15 重量%之水、52 重量%由衍生自石油餾份並具有介於 12 與 18 個碳原子之油的摻合物所構成之油相、3 重量%之界面活性劑及 30 重量%質量比為 20：80 且分子量接近 3,000,000 克/莫耳之丙烯酸與丙烯醯胺之聚合物的逆乳液；

- 以“根據本發明消泡劑及抗沉澱劑”表示一分散液，

其係由 15 重量%之水、47 重量%由衍生自石油餾份並具有介於 12 與 18 個碳原子之油的摻合物所構成之油相、3 重量%之界面活性劑及 35 重量%質量比為 25:75 且分子量接近 5,000,000 克/莫耳之丙烯酸與丙烯醯胺之聚合物的逆乳液所構成並標記成 C'；

- 以“根據本發明消泡劑及抗沉澱劑”表示一分散液，其係由 15 重量%之水、47 重量%由衍生自石油餾份並具有介於 12 與 18 個碳原子之油的摻合物所構成之油相、3 重量%之界面活性劑及 35 重量%質量比為 30:70 且分子量接近 5,500,000 克/莫耳之丙烯酸與丙烯醯胺之聚合物的逆乳液所構成並標記成 C''。

抗沉澱作用之測量

對於根據試驗編號 1 至 17 所獲得之各自黏合色素粒子之水性懸浮液，在其製造後立刻採集 1 公升懸浮液樣品並將其導入 5 公升玻璃容器中，立刻在 $t=14$ 天及 $t=28$ 天時藉由測量測得下列各者：

- 由水構成之上澄液的高度，
- 大部分由自黏合色素粒子所構成之沉積物的高度。

這些高度皆以容器中水性懸浮液之總高度的百分比表示並將 14 天後上澄液及沉積物的高度分別標記成 s_{14} 及 d_{14} ，將 28 天後上澄液及沈積物的高度分別標記成 s_{28} 及 d_{28} 。這些百分比愈高，沉澱現象愈大。

結果係表示於表 1 中。

消泡作用之測量

對於根據試驗編號 1 至 15 所獲得之各自黏合色素粒子之水性懸浮液，各採集 700 毫升之樣品，然後在設定在 High 位置之 Hamilton Beach™ 型攪拌器中攪拌 30 秒。

靜置 30 秒後，藉由 pycnometry 測得系統之實驗密度 ρ 。相對誤差係約最終測量值之 5%。

2 種黏合劑之密度係等於 1.0 且碳酸鈣之密度係等於 2.7。

回想碳酸鈣及 2 種黏合劑之乾重含量係等於懸浮液總重量之 40% 且碳酸鈣/Acronal™ S728/Polygen™ WE4 之乾重比係等於 100/9.5/0.5。

由上文可推論自黏合色素粒子(不含發泡體)之濃縮分散液的理論密度係等於 1.299。

發現實驗密度愈小者，發泡體的存在性愈大。

結果係表示於表 1 中。

表 1 首先可顯示先前技術之抗沉澱劑確實可使所得懸浮液之安定性獲得改善，但其無任何消泡作用；

同時，先前技術之消泡劑可使懸浮液中發泡體之存在性降低，但對沉澱現象無任何作用(試驗編號 2 至 9 之情況)。

當使用由 2,000ppm 之這些產物(1,000ppm 消泡劑及 1,000ppm 抗沉澱劑)所構成之摻合物時，發泡體之量降低且懸浮液之安定性獲得改善：此溶液代表先前技術之組合(試驗編號 10 至 14 之情況)。

最後，若使用 2,000ppm 之根據本發明逆乳液(試驗編

號 15 至 17)時，發泡體之量及懸浮粒子之沉澱現象在與先前技術組合(試驗編號 10 至 14)相同之比例下係降低的。

因此，這些結果清楚證明僅利用本發明之試驗可藉由與先前技術之 2 種產物相同用量之單一產物以至少等於先前技術溶液所達到之效率程度使發泡體之量及沉澱現象降至最低。

表 1

試驗編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
控制組(T)先前技術(PA)	T	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	IN	IN	IN
本發明(IN)	-	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	A1 B1	A2 B2	A3 B3	A4 B1	A5 B1	C	C'	C''
ρ (克/立方厘米)	1.087	1.088	1.089	1.087	1.087	1.090	1.195	1.190	1.187	1.193	1.188	1.191	1.194	1.192	1.192	1.192	1.192
s_{14} (%)	18	4	5	4	5	6	18	18	18	4	5	3	4	6	3	3	3
s_{28} (%)	25	6	6	6	7	9	25	25	25	6	7	6	7	9	6	5	5
d_{14} (%)	5	0	1	0	1	2	5	5	5	0	1	1	1	2	0	0	0
d_{28} (%)	12	1	2	2	2	3	12	12	12	1	2	2	3	3	1	1	1

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種製備自黏合色素粒子的方法，該自黏合色素粒子呈乾或呈水性懸浮液或分散液形式，該方法包括下列階段：

a) 形成至少一色素物質之一或多種水性懸浮液並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

b) 形成或採用至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液並將其導入研磨機中以進行階段 c)，及/或形成或採用一或多種乾黏合劑並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

c) 使階段 a)所獲得之該(等)水性懸浮液與階段 b)所獲得之該(等)水性溶液或懸浮液或乳液及/或該(等)乾黏合劑共研磨以便獲得自黏合色素粒子之水性懸浮液；

d) 可使階段 c)所獲得之水性懸浮液與至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液共研磨；

e) 可藉由熱及/或機械濃縮而增加階段 c)或 d)所獲得之水性懸浮液的濃度；

f) 可經由至少一分散劑的使用而分散階段 e)所獲得之水性懸浮液；

g) 可乾燥階段 c)或階段 d)或階段 e)或階段 f)所獲得之水性分散液；

且其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液

- 在階段 c)及，如果進行階段 d)，在階段 d)之後，
- 導入該方法中。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液係在完成階段 e) 之後導入該方法中。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液係在完成階段 f) 之後導入該方法中。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相中的分散液所形成之逆乳液係係在任何階段 g) 之前，如果進行階段 g)，導入該方法中。

5. 一種製備自黏合色素粒子的方法，該自黏合色素粒子呈乾或呈水性懸浮液或分散液形式，該方法包括下列階段：

a) 形成至少一色素物質之一或多種水性懸浮液並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

b) 形成或採用至少一黏合劑之一或多種水性溶液或懸浮液或乳液並將其導入研磨機中以進行階段 c)，及/或形成或採用一或多種乾黏合劑並將其導入研磨機中以進行階段 c)；

c) 使階段 a) 所獲得之該(等)水性懸浮液與階段 b) 所獲得之該(等)水性溶液或懸浮液或乳液及/或該(等)乾黏合劑共研磨以便獲得自黏合色素粒子之水性懸浮液；

d) 可使階段 c) 所獲得之水性懸浮液與至少一黏合劑之

一或多種水性溶液或懸浮液或乳液共研磨；

e) 可藉由熱及/或機械濃縮而增加階段 c)或 d)所獲得之水性懸浮液的濃度；

f) 可經由至少一分散劑的使用而分散階段 e)所獲得之水性懸浮液；

g) 可乾燥階段 c)或階段 d)或階段 e)或階段 f)所獲得之水性分散液；

且其特徵在於將由在水粒子與至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物之油相的分散液所形成之逆乳液在階段 c)之前及/或期間導入該方法中。

6.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該逆乳液相對於其總重量(其中百分比之總和係等於 100%)包含：

10 至 70 重量%之水，

10 至 60 重量%之油，

10 至 40 重量%至少一具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物，

1 至 5 重量%之界面活性劑。

7.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物可藉由一或多種中和劑完全或部分中和。

8.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該(等)中和劑係選自氨、氫氧化鈉、鉀及其摻合物。

9.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特

徵在於具丙烯酸單體之丙烯醯胺聚合物的分子量係介於 10^5 與 10^7 克/莫耳之間。

10.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於丙烯醯胺：丙烯酸單體之重量比係介於 10：90 與 90：10 之間。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其特徵在於丙烯醯胺：丙烯酸單體之重量比係介於 20：80 與 80：20 之間。

12.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該丙烯酸單體係選自丙烯酸、甲基丙烯酸及其摻合物。

13.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該丙烯酸單體係丙烯酸。

14.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該油相係由芳族摻合物及/或具 6 至 20 個碳原子之烴摻合物之油所構成。

15.根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中該芳族摻合物及/或具 12 至 18 個碳原子。

16.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該方法使用相對於色素物質及黏合劑聚合物之乾重係 300 至 3,000ppm 之該逆乳液。

17.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該色素物質係選自金屬氧化物、氫氧化物、亞硫酸鹽、矽酸鹽及碳酸鹽。

18.根據申請專利範圍第 17 項之方法，該色素物質係選

自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、二氧化鈦、緞光白或三氫氧化鋁及其摻合物。

19.根據申請專利範圍第 17 項之方法，其特徵在於該色素物質係選自合成或天然碳酸鈣之碳酸鹽及其摻合物。

20.根據申請專利範圍第 19 項之方法，其特徵在於該色素物質係為天然碳酸鈣。

21.根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中天然碳酸鈣係為白堊、大理石、方解石、石灰石或其摻合物。

22.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於階段 a)所形成之色素物質之該(等)水性懸浮液包含 1 乾重%至 80 乾重%之色素物質。

23.根據申請專利範圍第 22 項之方法，其特徵在於階段 a)所形成之色素物質之該(等)水性懸浮液包含 15 乾重%至 60 乾重%之色素物質。

24.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該方法使用色素物質乾重之低於 20 乾重%之量的黏合劑聚合物。

25.根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該色素物質乾重低於 10 乾重%之量的黏合劑聚合物。

26.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該黏合劑係選自半晶質黏合劑、具聚乙烯系醇基質之黏合劑、聚乙酸乙烯酯、澱粉、酪蛋白、蛋白質、羧基甲基纖維素(CMC)、乙基羥基乙基纖維素(EHEC)、丙烯酸酯之共聚物及其摻合物。

27. 根據申請專利範圍第 26 項之方法，其特徵在於該等半晶質黏合劑係選自聚乙烯或呈聚乙烯與其他單體單元或其他單體之中和形式的共聚物或其摻合物。

28. 根據申請專利範圍第 27 項之方法，其中其他單體單元係為丙烯酸。

29. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於階段 b) 之該(等)黏合劑係呈乾顆粒形式。

30. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於階段 b) 之該(等)黏合劑係呈一或多種水性溶液或懸浮液或乳液形式。

31. 根據申請專利範圍第 30 項之方法，其特徵在於階段 b) 所形成之至少一黏合劑之該等水性溶液或懸浮液或乳液包含 1 重量%至 60 重量%之至少一黏合劑。

32. 根據申請專利範圍第 31 項之方法，其中該等水性溶液或懸浮液或乳液包含 5 重量%至 20 重量%之至少一黏合劑。

33. 根據申請專利範圍第 30 項之方法，其特徵在於當該(等)黏合劑係呈乳液形式時，此係聚乙烯蠟或呈聚乙烯與其他單體單元或其他單體之中和形式之共聚物的乳液、丙烯酸系酯之共聚物之乳膠乳液或其摻合物。

34. 根據申請專利範圍第 33 項之方法，其中其他單體單元係為丙烯酸。

35. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於階段 c) 所形成之懸浮液的特徵在於所得懸浮液中

所含之色素物質：黏合劑的比例以重量比例表示係介於 99：1 與 1：99 之間。

36.根據申請專利範圍第 35 項之方法，其中該所得懸浮液中所含之色素物質：黏合劑的比例以重量比例表示係介於 90：10 與 10：90 之間。

37.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於該方法係經修改以在階段 c) 中獲得平均粒子直徑介於 0.1 微米與 10 微米之間，其中該平均粒子直徑係利用 MALVERN 公司所販售之 MasterSizer™ S 粒度計(具 3PHD 呈現)所量得。

38.根據申請專利範圍第 37 項之方法，其中該平均粒子直徑介於 0.1 微米與 2 微米之間。

39.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於在階段 c) 研磨之前及/或期間無使用任何分散劑。

40.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於在階段 c) 研磨之前及/或期間亦使用分散劑。

41.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於階段 f) 中使用分散劑。

42.根據申請專利範圍第 40 項之方法，其特徵在於該等分散劑係選自可賦予立體或靜電穩定之有機化合物。

43.根據申請專利範圍第 41 項之方法，其特徵在於在階段 f) 中加入 0.01 重量%至 5 重量%之至少一分散劑。

44.根據申請專利範圍第 43 項之方法，其特徵在於在階段 f) 中加入 0.01 重量%至 2 重量%之至少一分散劑。

45.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其特徵在於實施階段 g)。

46.一種乾自黏合色素粒子，其特徵在於其係藉由根據申請專利範圍第 45 項之方法所獲得。

47.根據申請專利範圍第 46 項之乾自黏合色素粒子，其特徵在於其具有介於 5 微米與 100 微米之間，其中該平均粒徑係利用 MALVERN 公司所販售之 MasterSizer™ S 粒度計(具 3PHD 呈現)所量得。

48.根據申請專利範圍第 47 項之乾自黏合色素粒子，其特徵在於其具有介於 10 微米與 30 微米間之平均粒子直徑。

49.根據申請專利範圍第 46 至 48 項中任一項之乾自黏合色素粒子，其特徵在於其經置於水性懸浮液中時，其沉澱慢於藉由相同方法而不使用該逆乳液所形成之自黏合色素粒子。

50.一種自黏合色素粒子之水性懸浮液，其特徵在於其係藉由根據申請專利範圍第 1 至 43 項中任一項之方法所獲得。

51.根據申請專利範圍第 50 項之自黏合色素粒子之水性懸浮液，其特徵在於該等自黏合色素粒子沉澱慢於藉由相同方法而不使用該逆乳液所形成之自黏合色素粒子的懸浮液。

52.根據申請專利範圍第 50 或 51 項之自黏合色素粒子之水性懸浮液，其特徵在於其包含介於 5 重量%與 80 重量%間之色素物質，介於 1 重量%與 30 重量%間之黏合劑，介

於 0.03 重量%與 0.3 重量%間之逆乳液及介於 19 重量%與 94 重量%間之水。

53.根據申請專利範圍第 52 項之自黏合色素粒子之水性懸浮液，其特徵在於其包含介於 20 重量%與 40 重量%間之色素物質，介於 5 重量%與 20 重量%間之黏合劑，介於 0.03 重量%與 0.3 重量%間之逆乳液及介於 40 重量%與 75 重量%間之水。

● 十一、圖式：

無