



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I486206 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098143516

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

*B01F17/00 (2006.01)**B01F17/52 (2006.01)**C09C1/02 (2006.01)**C09C3/10 (2006.01)**D21H17/67 (2006.01)**D21H19/38 (2006.01)**C08K3/26 (2006.01)**C09D17/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/19

歐洲專利局

08 172 465.0

2009/10/08

美國

61/249,771

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

瑞士

(72)發明人：傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)；布利 馬蒂斯 BURL

MATTHIAS (CH)；卡斯 畢特 KARTH, BEAT (CH)；倫奇 山繆 RENTSCH,

SAMUEL (CH)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

FR 2903618A1

US 5181662

US 2006/0148951A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：54 項 圖式數：0 共 72 頁

(54)名稱

製造礦物材料的含水懸浮物或乾燥礦物材料的方法、所製得產物及其用途

PROCESS FOR MANUFACTURING AQUEOUS SUSPENSIONS OF MINERAL MATERIALS OR
DRIED MINERAL MATERIALS, THE OBTAINED PRODUCTS, AS WELL AS USES THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種使用至少一種鋰離子中和之水溶性有機聚合物來製造含水礦物材料懸浮物或乾燥礦物材料之方法，由此方法獲得之經研磨礦物材料，該等礦物材料用於紙張、油漆及塑膠中之用途，以及鋰離子中和之水溶性有機聚合物於該製造方法中用作分散及/或研磨增強劑之用途。

The invention relates to a process for manufacturing aqueous mineral material suspensions or dried mineral materials using at least one lithium ion neutralised water-soluble organic polymer, the ground mineral materials obtained by this process, the use of the mineral materials in paper, paints and plastics, as well as the use of the lithium ion neutralised water-soluble organic polymer in the manufacturing process as a dispersing and/or grinding enhancer.

公告本

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：98143516

BIF % (2006.01)

※申請日：98.12.18

※IPC 分類：BIF %

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

CQC %

(2006.01)

CQC %

(2006.01)

製造礦物材料的含水懸浮物或乾燥礦物材料的方法、

所製得產物及其用途

D2H %

(2006.01)

D2H %

(2006.01)

Process for manufacturing aqueous suspensions of mineral materials or dried mineral materials, the obtained products, as well as uses thereof

C8K %

(2006.01)

C9D %

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種使用至少一種鋰離子中和之水溶性有機聚合物來製造含水礦物材料懸浮物或乾燥礦物材料之方法，由此方法獲得之經研磨礦物材料，該等礦物材料用於紙張、油漆及塑膠中之用途，以及鋰離子中和之水溶性有機聚合物於該製造方法中用作分散及/或研磨增強劑之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for manufacturing aqueous mineral material suspensions or dried mineral materials using at least one lithium ion neutralised water-soluble organic polymer, the ground mineral materials



obtained by this process, the use of the mineral materials in paper, paints and plastics, as well as the use of the lithium ion neutralised water-soluble organic polymer in the manufacturing process as a dispersing and/or grinding enhancer.

四、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

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】

本發明係關於礦物材料懸浮物或乾燥礦物材料之技術領域，及其在紙張、油漆及塑膠領域中之應用，且更特定言之係關於其在造紙工業中之應用，如紙頁之製造或塗佈。

【先前技術】

在紙頁、紙板或類似產品之製造方法中，熟習此項技術者格外希望以較便宜之礦物質代替部分昂貴的纖維素纖維，從而降低紙張成本，同時改良其特性，諸如不透明度及/或亮度。

熟習此項技術者所熟悉之此礦物材料包含例如天然碳酸鈣，諸如大理石、方解石、石灰石及/或白堊；及/或合成碳酸鈣，諸如偏三角面體及/或文石及/或方解石晶形；及含有碳酸鈣之混雜類似填料，諸如白雲石；或具有多種金屬（尤其諸如鈣，組合鎂及類似物、多種物質（諸如滑石或類似物））之基於混合碳酸鹽之填料，及此等填料之混合物，諸如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物；或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或合成或天然纖維之混合物；或礦物之共構，諸如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共構。

長期以來，已相當常見在濕式研磨法中使用基於部分或完全中和之聚丙烯酸或其衍生物的水溶性聚合物作為助磨劑（EP 0 046 573、EP 0 100 947、EP 0 100 948、EP 0 129 329、EP 0 261 039、EP 0 516 656、EP 0 542 643、EP 0 542

644、EP 0 717 051)，從而提供滿足上述精製及黏度準則之含水礦物懸浮物，但此等助磨劑之用量過高，使得最終產品在紙張應用中不能充分發展使用者所需的散射可見光。

此等文獻之教示為：需要降低用作分散劑及/或助磨劑之聚合物的多分散性，多分散性為與高成本及難以產生相應聚合物有關之缺點。

因此，需要水溶性有機聚合物，而無論其具有何種多分散性。

以習知聚合物進行之已知濕式研磨法之另一缺點在於，該等聚合物無法使含水礦物懸浮物之 pH 值隨時間獲得所要求穩定性。

熟習此項技術者已知 WO 02/49766、EP 0 850 685、WO 2008/010055、WO 2007/072168 中所揭示之另一類型的解決方案，由此獲得精製礦物材料之含水懸浮物，其可具有高的乾物質濃度，同時具有隨時間保持穩定之低 Brookfield™ 黏度。此已知類型之解決方案揭示使用特定分散劑（如丙烯酸與順丁烯二酸之共聚物），或如特定中和比，或如使用用於置於礦物粒子之含水懸浮物中的無機氟化合物，該懸浮物係在不使用分散劑或助磨劑的情形下以低固體含量進行濕式研磨步驟之後，自機械及/或熱濃縮（thermal upconcentration）步驟產生。

此外，熟習此項技術者亦已知 US 3,006,779，其揭示基於由磷酸鈉玻璃、氧化鋅及鉀或鋰鹽或氫氧化物之均質混合物組成的無機分散劑之完全不同的解決方案。

最終，題為「Influence of polyelectrolyte adsorption on rheology of concentrated calcite dispersion」(Robert Petzenhauser-1993)之論文研究了不同聚丙烯酸鹽對方解石懸浮物之影響，確認所有所研究的聚丙烯酸鹽（包括聚丙烯酸鋰）均使所產生之懸浮物在黏度穩定性方面存在困難。

因此，已知解決方案均未向熟習此項技術者提供使用無論具有何種多分散性之水溶性有機聚合物來獲得精製礦物材料之含水懸浮物時所存在之問題的解決方案，該等懸浮物可具有高的乾物質濃度，同時具有隨時間保持穩定之低 Brookfield™黏度、降低之分散劑及/或助磨劑含量、及/或以熱學及/或機械方式提高之固體含量，以及隨時間之 pH 值穩定性。

面對獲得具有所要特性，同時使分散劑及/或助磨劑需求降至最低，而不會降低最終產品特性（如紙張之光學特性）的含水礦物材料懸浮物時所存在之上述問題，申請者已驚奇地發現鋰中和之水溶性有機聚合物用作研磨及/或分散能力增強劑可獲得該精製礦物材料之含水懸浮物或「漿料」，該等含水懸浮物或「漿料」可具有高的乾固體濃度，同時具有隨時間保持穩定之低 Brookfield™黏度、降低之分散劑或助磨劑的量，以及隨時間之 pH 值穩定性。

申請者亦已驚奇地發現，以鋰離子中和水溶性有機酸性聚合物允許使用多分散性大於通常所用多分散性之水溶性有機聚合物作為研磨及/或分散能力增強劑。

在一些使得研磨或分散困難之條件下，鋰中和之水溶

性有機聚合物用作研磨及/或分散能力增強劑允許獲得該精製礦物材料之含水懸浮物或「漿料」，而習知聚丙烯酸鹽由於具有過高 Brookfield 黏度而無法獲得任何流體及/或穩定漿料。

【發明內容】

因此，本發明之一態樣為提供一種在降低之分散劑含量及/或以熱學及/或機械方式提高之固體含量下製造礦物粒子之含水懸浮物的方法，該含水懸浮物具有隨時間穩定之低 Brookfield™黏度，具有高的乾固體含量、降低之分散劑或助磨劑（相較於習知分散劑，其可能具有較高的多分散性）的量以及隨時間之 pH 值穩定性。

關於隨時間保持穩定之低 Brookfield™黏度，應理解在製造 1 小時後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™黏度計在室溫及 100 rpm（每分鐘轉數）旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，含水礦物材料懸浮物之初始 Brookfield™黏度低於 4000 mPa·s，較佳低於 2000 mPa·s，更佳低於 500 mPa·s，且在無攪拌儲存 8 天後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™黏度計在室溫及 100 rpm 旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，含水礦物材料懸浮物之 Brookfield™黏度低於 4000 mPa·s，較佳低於 2000 mPa·s，更佳低於 500 mPa·s。

降低之分散劑含量意謂在特定 Brookfield™黏度下用於獲得呈含水懸浮物形式之礦物材料的分散劑或助磨劑之量低於使用習知分散劑或助磨劑在相同 Brookfield™黏度

值及相同固體含量值下獲得礦物材料懸浮物所用之量。

在此方面，「較高的多分散性」同樣意謂根據本發明，在特定 Brookfield™黏度下用於獲得呈含水懸浮物形式之礦物材料之分散劑或研磨劑可具有比在相同 Brookfield™黏度值及相同固體含量值下獲得礦物材料懸浮物通常所用之分散劑或助磨劑高的多分散性。換言之，本發明之分散劑或助磨劑即使在高的多分散性下亦可提供比習知分散劑或助磨劑低之黏度。

如本申請案下文中進一步以先前技術之方式引用之不同的已知文獻或專利中所述，習知分散劑包含熟知聚丙烯酸鹽。

「隨時間穩定之 pH 值」意謂礦物懸浮物在至少 8 天儲存期間將保持在極佳為 9.5 至 10.5 的低範圍中之相同 pH 值。

本發明之「高的乾固體含量」意謂含水礦物材料懸浮物或漿料具有以懸浮物或漿料之總重量計較佳為 10 wt%至 82 wt%，更佳為 50 wt%至 81wt%且最佳為 65 wt%至 80 wt%，例如 70 wt%至 78 wt%之固體含量。

由一種製造含水礦物材料之方法來實現上述目標，該方法包含以下步驟：

a. 提供至少一種呈含水懸浮物形式或乾燥形式之礦物材料，

b. 提供至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物，

c. 組合步驟 b) 之至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物與步驟 a) 之至少一種礦物材料。

在此方法中，鋰中和之水溶性聚合物用作研磨及/或分散能力增強劑，其中，其在未進行如下文所述的研磨步驟之情形中用作分散能力增強劑，而在進行此步驟之情形下亦用作研磨能力增強劑。

所得礦物材料可為乾燥形式或懸浮物形式。如任一以下較佳具體實例中可見，其可經乾燥或在乾燥後再懸浮。

用於本發明之至少一種礦物材料較佳係選自包含以下之群：天然碳酸鈣（GCC），諸如大理石、白堊、石灰石或方解石；或沉澱碳酸鈣（PCC），如文石、六方方解石及/或方解石；及含有碳酸鈣之礦物，諸如白雲石；或基於混合碳酸鹽之填料，諸如鈣組合鎂（諸如滑石）或黏土，及其混合物，諸如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物；或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或合成或天然纖維之混合物；或礦物之共構，諸如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共構。

較佳地，該至少一種礦物材料為天然碳酸鈣（GCC）或沉澱碳酸鈣（PCC），或 GCC 與 PCC 之混合物，或 GCC 及 PCC 與黏土之混合物，或 GCC 及 PCC 與滑石之混合物，且最佳為選自大理石、白堊、方解石或石灰石之 GCC，或選自文石 PCC 或方解石 PCC 之 PCC，如菱體 PCC 或偏三角面體 PCC。

可由多個可選步驟來改良上述方法。

尤其較佳之具體實例包括研磨步驟（步驟 d），其中步

驟 c) 可在步驟 d) 之前、期間或之後進行。

此外，若該至少一種礦物材料為 PCC，則可在步驟 a) 之前及/或期間及/或之後添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

因此，亦可在合成碳酸鈣沉澱之前、期間或之後添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。舉例而言，可在碳化步驟之前添加部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

若步驟 d) 中使用 GCC，則較佳可在步驟 d) 之前使濕式研磨之天然碳酸鈣經歷濕式選礦步驟，由此例如藉由泡沫浮選來移除諸如矽酸鹽雜質之雜質。

因此，可例如藉由在降低之分散劑含量及/或提高之固體含量下進行研磨及/或分散法使如下製造方法最佳化，該方法使用 (implement) 所選之該部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物作為研磨及/或分散能力增強劑來製造礦物材料粒子的含水懸浮物。

此外，宜篩選及/或精選自步驟 d) 獲得之經組合且視情況經研磨之材料 (步驟 e)。

在本發明上下文中，「篩選」係藉由用於「篩選」之熟知裝置 (如篩網、粗砂離心機等) 執行。「篩選」應理解為藉由移除粒徑大於 45 μm 之粗粒子進行選礦。在懸浮物經篩選使得原始懸浮物中之至少部分固體材料藉由篩選加以移除的情形下，此篩選步驟代表稀釋。

「濃縮」係例如藉由諸如藉助於離心機、壓濾機、管壓

機或其混合物進行熱濃縮或機械濃縮來進行。

若根據步驟 e) 篩選及/或精選經組合且視情況經研磨之材料，則較佳可在篩選及/或精選之後將該材料分散於含水介質中（步驟 f）。

若步驟 a) 之礦物材料係以含水懸浮物形式提供，則可乾燥自步驟 d) 或 e) 或 f) 中之任一步驟獲得之經組合且視情況經研磨之材料（步驟 g）。

另一方面，若步驟 a) 之礦物材料係以乾燥形式提供，或若不進行步驟 e)、f) 及 g)，則可將自步驟 d) 獲得之經組合且視情況經研磨之材料分散於含水介質中（步驟 h）。

在一較佳具體實例中，較佳可在部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物存在下研磨自步驟 h) 獲得之含水懸浮物（步驟 i）。

一般而言，關於添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物，存在若干較佳具體實例。

舉例而言，若不進行步驟 e) 及 f)，則較佳在研磨步驟 d) 之前及/或期間及/或之後添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

然而，若篩選及/或精選步驟 e) 係單獨進行，則亦可在研磨步驟 d) 之後且在步驟 e) 之前及/或期間及/或之後添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

此外，亦有可能在分散步驟 f) 之前及/或期間及/或之後添加至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

若步驟 a) 中之礦物材料係以乾燥形式提供，隨後相繼進行步驟 d) 及 h)，則部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物的添加較佳係在步驟 h) 之前、期間或之後以一次添加方式進行，或以多次添加方式進行，該等添加各在步驟 h) 之前、期間或之後。

若進行分散步驟 f)，且若所有或部分量之部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物係在步驟 f) 之前添加，則部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物較佳係在步驟 d) 之前及/或期間及/或之後添加。

然而，若不存在步驟 e)、f) 或 g)，則所有量之鋰離子中和之水溶性有機聚合物均可在步驟 d) 之前使用，或一部分鋰離子水溶性有機聚合物可在步驟 d) 之前使用，而其餘量係在步驟 d) 期間添加。

若步驟 e) 之後為分散步驟 f)，則步驟 f) 可在鋰離子中和之水溶性有機聚合物存在下執行，該有機聚合物可與步驟 d) 中所用者不同或相同。

本發明方法之步驟 d) 尤其較佳係在高於 7，較佳高於 7.5，更佳介於 8.5 與 10.5 之間，且最佳介於 9.5 與 10.5 之間的 pH 值下進行。

在此方面，熟習此項技術者將容易判定 pH 值將針對期望獲得之特性具有合適值，已知 pH 值受材料研磨期間，諸如沉澱碳酸鈣及天然碳酸鈣之共研磨期間之鹼（較佳為單價或二價陽離子之鹼，最佳為鈉或鈣）添加影響，例如受殺生物劑之鹼性製劑的添加，或氫氧化物（諸如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）

之釋放影響。

在所有本申請案中，均在室溫（ $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ）下量測 pH 值，精度為 ± 0.3 。

至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物較佳係選自包含以下之群：由含有鋰離子之鹼及/或其鹽或由含有鋰離子之鹼及/或其鹽與一或多種中和劑之組合完全或部分中和之丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物、及/或丙烯酸及/或甲基丙烯酸共聚物、及/或丙烯酸及/或順丁烯二酸與一或多種丙烯酸單體（諸如丙烯醯胺）及/或乙烯基或烯丙基單體之共聚物，該等中和劑具有單價中和官能或多價中和官能，諸如對單價官能而言，其為選自由鹼性陽離子，尤其鈉、鉀、銨或一級、二級或三級脂族及/或環狀胺，諸如十八胺、乙醇胺（單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺）、單乙胺及二乙胺、環己胺、甲基環己胺、胺基甲基丙醇、嗎啉組成之群者，或對於多價官能而言，其為選自由以下組成之群者：鹼土二價陽離子，尤其鎂及鈣，或鋅或鋁；及三價陽離子，如尤其鋁；或某些較高價態之陽離子，及其混合物。

在本發明上下文中，藉由在 25°C 下在含水環境中以對應於本發明方法中所用之最高濃度之量混合聚合物直至濁度在視覺上恆定或不混濁，且接著在 $0.2\ \mu\text{m}$ 膜過濾器上過濾，判定此聚合物是否為水溶性的。若過濾器上剩餘之不溶性材料相對於所添加之總聚合物少於 0.1% ，則聚合物為水溶性的。

應注意，部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物亦可與如上文所述之先前技術分散劑組合使用。

在本發明上下文中，部分由鋰中和意謂聚合物中僅一部分酸基係由鋰離子中和，或由其他離子（尤其如鹼金屬或鹼土金屬或土金屬離子，諸如 Na、K，或諸如 Mg、Ca、Sr 或 Al）及/或氫氧化銨或胺及/或烷醇胺（諸如三乙醇胺、三異丙醇胺、2-胺基-2-甲基-1-丙醇或其混合物）中和，而組合酸基的其餘相對離子為 H_3O^+ 。

含有鋰離子之鹼較佳係選自鹼性組份，如乾燥形式或溶液形式之氫氧化鋰或其氧化物及/或其鹽，且將在聚合之前對含有 H_3O^+ 之單體執行，及/或在單體聚合期間及/或之後對含有 H_3O^+ 之聚合物執行。

未中和酸基之莫耳比較佳在包含介於 0% 與 75% 之間，更詳言之介於 0% 與 50% 之間的範圍中，且非鋰中和之酸基之莫耳比在包含介於 0% 與 75% 之間，更詳言之介於 0% 與 50% 之間，最佳介於 0% 與 10% 之間的範圍中。

若非鋰中和之酸基係由鎂離子中和，則鎂對活性酸位點（包括末端基）之中和比較佳介於 0% 與 < 40% 之間，較佳介於 0% 與 30% 之間，更佳介於 10 與 20% 之間。然而，其亦可能介於 > 60 與 75% 之間，例如 70%，且在一些情形下，較佳不存在鎂中和之酸基。

使用二價 Mg 陽離子之中和程度極度取決於聚合物之 Mw。尤其有趣的是，低 Mw 聚合物具有高 Mg 中和程度，且高 Mw 聚合物具有低 Mg 中和程度。

可在步驟 d) 之前、期間及/或之後添加的至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物較佳係以相對於總的乾燥礦物為 0.001 wt% 至 5 wt%，較佳 0.01 wt% 至 2 wt%，且最佳 0.05 wt% 至 1 wt% 之量存在。

另外，亦使用另一習知聚合物（諸如習知聚丙烯酸鹽）與鋰離子中和之水溶性有機聚合物之組合，或不同的鋰離子中和之水溶性有機聚合物之組合。

根據熟知之自由基聚合方法或共聚方法，在溶液、直接乳液或反乳液、於適當溶劑中之懸浮物或沉澱物中，在已知催化系統及轉移劑存在下，亦或藉助於控制自由基聚合方法（諸如稱為可逆加成-斷裂鏈轉移（Reversible Addition Fragmentation Transfer, RAFT）之方法，稱為原子轉移自由基聚合（Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP）之方法，稱為氮氧調控聚合（Nitroxide Mediated Polymerization, NMP）之方法，或稱為鈷肟調控自由基聚合（Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization）之方法）來製備丙烯酸或甲基丙烯酸之均聚物以及丙烯酸或甲基丙烯酸之共聚物與一或多種其他丙烯酸單體、乙烯基或烯丙基單體之組合。

其亦可藉由另一變體來製備，其中在完全或部分中和反應之前或之後，可根據熟習此項技術者已知的統計或動力學方法，由一或多種屬於由水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、丙酮、四氫呋喃或其混合物組成之群的極性溶劑來處理自共聚反應獲得之均聚物或共聚物，且將其分

成多個相。

應注意，熟習此項技術者可針對期望獲得之特性容易地選擇與含有鋰離子之鹼組合使用之單體種類及聚合物的分子量。

添加該等部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物以獲得材料之含水懸浮物，該懸浮物具有隨時間穩定之低 Brookfield™ 黏度，即意謂在製造 1 小時後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™ 黏度計在室溫（ $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ）及 100 rpm（每分鐘轉數）旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，初始 Brookfield™ 黏度小於 4000 mPa·s，更佳小於 2000 mPa·s，最佳小於 500 mPa·s，在 50 至 500 mPa·s 範圍中，且在無攪拌儲存 8 天後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™ 黏度計在室溫（ $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ）及 100 rpm 旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，含水礦物材料懸浮物之 Brookfield™ 黏度在 100 rpm 下低於 4000 mPa·s，較佳低於 2000 mPa·s，更佳低於 500 mPa·s。

在此方面，應注意與通常所用之聚合物相反，可利用部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物獲得該等黏度，即使該等聚合物具有諸如大於 2，較佳 2.5 至 4，更佳 2.7 至 3.5，甚至更佳 2.8 至 3.3，例如 3，且甚至高達 6.25 及更高之高的多分散性亦可。

在一較佳具體實例中，礦物材料包含 GCC 及 PCC，其中 PCC 係以根據 PCC 及 GCC 之總重量計為 10 至 90 wt%，較佳 20 至 80 wt%，且最佳 30 至 70 wt% 之量存在。

本發明方法之研磨步驟 d) 較佳係在高於 20°C，更佳為 50°C 至 120°C，尤其高於 60°C，例如為 80°C 至 105°C 之溫度下進行。

此外，欲在研磨步驟 d) 中研磨之呈含水懸浮物形式之材料的固體濃度較佳為 10 至 82% (以礦物材料之乾重計)，較佳 40 至 81%，最佳 60 至 80%，且尤其較佳介於 65% 與 72% 之間。

該含水懸浮物可藉由分散呈濕濾餅形式之礦物材料而獲得。

尤其較佳地，步驟 d) 在無任何分散劑或助磨劑存在下，係在以懸浮物之總重量計為 10 wt% 至 35 wt% 之固體含量下進行，且在分散劑及/或助磨劑存在下，係在以懸浮物之總重量計為 60 wt% 至 82 wt% 之固體含量下進行。

含有礦物材料之懸浮物的最終固體含量介於 45 wt% 至 82 wt% 範圍之間。

較佳地，若研磨步驟 d) 在無任何分散劑或助磨劑之情形下進行，則礦物材料具有介於 60 wt% 至 75 wt%，更佳 68 wt% 至 73 wt% 範圍之間之高的最終固體含量，且若研磨步驟 d) 在分散劑或助磨劑存在下進行，則礦物材料具有介於 65 wt% 至 82 wt%，較佳 72 wt% 至 78 wt% 範圍之間之高的最終固體含量。

本發明之另一目標為提供藉由本發明方法獲得之礦物材料。

此礦物材料較佳為含水懸浮物形式，該懸浮物具有以

礦物材料之乾重計為 80 至 82%，例如以礦物材料之乾重計為 80.5%之固體含量。

此材料尤其較佳含有相對於總的乾燥礦物為 0.001 wt%至 5 wt%，較佳 0.01 wt%至 2 wt%，且最佳 0.05 wt%至 1 wt%，例如 0.5 wt%之量的至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

此外，視情況經研磨之礦物材料可包含使用 Sedigraph™ 5100 測得以視情況經研磨材料之總重量計分率大於 50 wt%，較佳大於 80 wt%，更佳大於 85 wt%，甚至更佳大於 98 wt%的小於 2 μm 之粒子。

在此方面，礦物材料尤其較佳包含使用 Sedigraph™ 5100 測得以材料總重量計分率介於 57 與 63 wt%之間的小於 2 μm 之粒子。

其亦可能包含使用 Sedigraph™ 5100 測得以經組合且視情況經研磨材料之總重量計分率大於 20 wt%，較佳為 75 wt%，更佳大於 85 wt%，大於 95 wt%的小於 1 μm 之粒子。

在一較佳具體實例中，最終礦物材料具有約 0.2 至 2 μm ，較佳 0.2 至 0.8 μm ，且更佳 0.25 至 0.45 μm 之 d_{50} 。 d_{50} 值係使用 Sedigraph 5100™ 測定。

較佳地，根據標準 ISO 4652，以藉助於 BET 法量測之比表面積單位計，經組合且視情況經研磨之礦物材料提供含量為 0.02 至 0.2 mg/m^2 的鋰中和之水溶性有機聚合物，諸如對於 GCC 為 0.036 至 0.038 mg/m^2 ，對於菱體 PCC 為 0.063 mg/m^2 且對於偏三角面體 PCC 為 0.12 mg/m^2 。

在一尤其較佳具體實例中，藉由本發明方法獲得之經組合且視情況經研磨之礦物材料的含水懸浮物具有隨時間穩定之 Brookfield™ 黏度，其中在製造 1 小時後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™ 黏度計在室溫及 100 rpm（每分鐘轉數）旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，初始 Brookfield™ 黏度低於 4000 mPa·s，較佳低於 2000 mPa·s，更佳低於 500 mPa·s，例如介於 50 與 500 mPa·s 之間，且在無攪拌儲存 8 天後，藉由使用具有適當軸之 RVT 型 Brookfield™ 黏度計在室溫及 100 rpm 旋轉速度下攪拌 1 分鐘後量測，Brookfield™ 黏度低於 4000 mPa·s，較佳低於 2000 mPa·s，更佳低於 1000 mPa·s，尤其低於 500 mPa·s，例如介於 50 與 500 mPa·s 之間。

自上文看來，尤其如上文所定義的礦物材料之含水懸浮物為本發明之另一目標。尤其較佳為以下礦物材料之含水懸浮物，其

- 具有以礦物材料之乾重計為 80 至 82%，例如以礦物材料之乾重計為 80.5% 之固體含量；

- 具有在 100 rpm 下量測時介於 50 與 500 mPa·s 之間的 Brookfield 黏度；及

- 包含相對於礦物乾重較佳為 0.25 至 0.5 wt%，更佳為 0.3 至 0.4 wt% 的至少一種水溶性有機聚合物，該聚合物較佳具有介於 3000 與 12000 g/mol 之間的重平均分子量，且其中至少 90% 羧基係以鋰離子中和。

該等懸浮物之較佳礦物材料包含選自大理石、白堊、

石灰石或其混合物之碳酸鈣。

一般而言，在步驟 g) 之後，呈乾燥形式之經組合且視情況經研磨之礦物材料較佳包含含有碳酸鈣之礦物，且係選自包含以下之群：天然碳酸鈣 (GCC)，諸如大理石、白堊、石灰石或方解石；或沉澱碳酸鈣 (PCC)，如文石、六方方解石及/或方解石；及含有碳酸鈣之礦物，諸如白雲石；或基於混合碳酸鹽之填料，尤其諸如鈣組合鎂及類似物或衍生物、多種物質（諸如黏土或滑石或類似物或衍生物），及此等填料之混合物，諸如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物；或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或合成或天然纖維之混合物；或礦物之共構，諸如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共構。

較佳地，該材料為 GCC 或沉澱碳酸鈣 (PCC)，或 GCC 與 PCC 之混合物，或 GCC 及 PCC 與黏土之混合物，或 GCC 及 PCC 與滑石之混合物。

最佳地，其為選自大理石、白堊、方解石或石灰石之 GCC，或選自文石 PCC 或方解石 PCC 之 PCC，如菱體 PCC 或偏三角面體 PCC。

最終，本發明之另一目標為本發明之含水礦物材料懸浮物及/或乾燥礦物材料在使用礦物材料之任何領域中，且尤其在紙張、油漆及塑膠領域，及使用該等懸浮物及/或粉末之任何其他領域中之用途，更詳言之在紙張應用（諸如造紙及/或紙張塗佈及/或紙張表面處理）中用作漿料，或諸如在紙張、紙板或類似紙頁製造期間用作填料。乾燥粉末

較佳用於塑膠及/或油漆中，但亦可再懸浮於水中，從而再次形成懸浮物。作為填料之用途可針對紙張、紙板或類似紙頁製造期間的填料組成物，或若在紙張、紙板或類似紙頁的製造過程中使用塗佈廢紙之再循環複合物，則可針對塗佈廢紙之再循環複合物。

尤其較佳為紙張、造紙塗料 (paper coating color)、油漆及塑膠中之用途。

本發明之紙張、油漆、造紙塗料及塑膠的特徵在於，其含有本發明之該等經組合且視情況經研磨之礦物材料或其懸浮物。

此方面之尤其較佳具體實例為含有本發明礦物材料或其含水懸浮物之塗料，該塗料具有以礦物材料之乾重計為 75 至 78%，例如以礦物材料之乾重計為 77% 之固體含量，且較佳具有在 100 rpm 下 $< 2000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，且更佳 $< 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，例如為 500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之 Brookfield 黏度。

此等塗料可能另外包含具有直徑介於 0.08 至 0.12 μm 之間的粒子之合成黏合劑。

由於以下欲說明本發明某些具體實例且並非限制性之實施例，將更佳瞭解本發明之範疇及權益。

【實施方式】

實施例

實施例 1

此實施例係關於欲根據本發明加工之材料的製備。

所有粒徑及中值直徑均係使用 Sedigraph™ 5100, Micromeritics 量測。

根據利用由 Polymer Standard Service 參照 PSS-PAA 18 K、PSS-PAA 8K、PSS-PAA 5K、PSS-PAA 4K 及 PSS-PAA 3K 提供之一系列 5 種聚丙烯酸鈉標準物校正的含水凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法，以 100 mol% 鈉鹽形式在 pH 8 下量測不同聚合物之所有重量分子量 (Mw)、數目分子量 (Mn) 及相應多分散性。

以 m^2/g 計之 BET 比表面積係根據標準 ISO 4652 方法量測。

測試 1a 及 1b：

此測試關注 d_{50} 為 $0.3\ \mu\text{m}$ 之菱體(R-) PCC 的製備。

為此，在攪拌反應器中，向 1700 公升 40°C 自來水中添加 200 kg 氧化鈣 (Tagger Kalk, Golling A)；在連續攪拌 30 分鐘下混合反應器內容物，且接著在 $100\ \mu\text{m}$ 篩網上篩選含有 13.1 w/w% 固體之所得氫氧化鈣漿料 (「石灰乳」)。

在 1800 公升圓柱形不鏽鋼反應器中進行碳酸鈣沉澱，該反應器裝備有攪拌器及用於監測懸浮物的 pH 值及導電率之探針。

將如上文所述之熟化步驟中獲得之 1700 公升氫氧化鈣懸浮物添加至碳酸化反應器中，且將反應混合物之溫度調整至所要起始溫度 16°C 。

接著，在介於 200 與 300 rpm 之間的懸浮物攪拌下，使空氣中 20-30 體積 % 之 CO_2 氣體以 $200\ \text{m}^3/\text{h}$ 之速率向上鼓泡

通過懸浮物。對應於反應器中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮物之靜水壓力，進氣中之超壓為 150-200 mbar。

在碳酸化期間，不控制懸浮物溫度且允許其由於放熱沉澱反應中產生之熱量而升高。

在導電率達到最小值後，再繼續充氣 4 分鐘且接著停止。

隨後，在 45 μm 篩網上篩選藉由此碳酸化步驟獲得之含有 16.7 w/w% 固體的沉澱碳酸鈣的含水漿料，且饋入至離心機中以供機械脫水。將由離心機排出之濾餅再分散於水中，且改小為 47.2 w/w% 漿料。在所產生之菱體(R-) PCC 的漿料改小期間，向混合物中添加 1.0 w/w% (以乾燥碳酸鈣之乾物質計所計算) 之 Mw 為 12500 且多分散性為 2.8 的基於聚丙烯酸鈉之陰離子分散助劑。

接著向漿料加壓，使其穿過含有 0.6-1.2 mm ZrO 珠粒作為介質的立式球磨機 (vertical attritor mill) (1.4 公升 Dynomill™)，使最初叢集之沉澱碳酸鈣去聚結成為離散粒子，從而在碾磨後獲得約為 0.3 μm 之平均粒徑 d_{50} (Micromeritics Sedigraph™ 5100)。

接著，在真空蒸發器中進一步濃縮離散超細沉澱碳酸鈣之所得漿料，獲得 66.7 w/w% 固體之最終漿料固體。

下表 1a 中給出最終產物之物理特性。

表 1a

PCC 懸浮物固體含量 (%)	PCC 懸浮物黏度 (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, 軸 3)	PCC 多晶型物	d_{50} (μm)	SSA BET (m^2/g)
66.7	850	菱體方解石 (R-PCC)	0.27	16.5

接著，將因此獲得之礦物漿料噴霧乾燥至固體含量 > 99.5 wt%，且根據先前技術將其命名為礦物 1a。

使用與上文所述相同之程序，但在 2000 ppm（以重量計）LiOH 存在下，在與碳酸化過程相關之步驟之前向熟石灰中添加等量 R-PCC。在所產生之 R-PCC 的漿料改小期間，向混合物中添加 1.0 w/w%（以乾燥碳酸鈣之乾物質計所計算）之 Mw 為 12500 且多分散性為 2.8 的基於聚丙烯酸鋰之陰離子分散助劑。

接著向漿料加壓，使其穿過含有 0.6 - 1.2 mm ZrO 珠粒作為介質的立式球磨機（1.4 公升 Dynomill™），將最初叢集之沉澱碳酸鈣去聚結成為離散粒子，從而在碾磨後獲得約為 0.3 μm 之平均粒徑 d₅₀（Micromeritics Sedigraph™ 5100）。

接著，在真空蒸發器中進一步濃縮離散超細沉澱碳酸鈣之所得漿料，獲得 67.7 w/w% 固體之最終漿料固體。

下表 1b 中給出最終產物之物理特性。

表 1b

PCC 懸浮物固體含量 (%)	PCC 懸浮物黏度 (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, 軸 3)	PCC 多晶型物	d ₅₀ (μm)	SSA BET (m ² /g)
67.7	230	菱體方解石 (R-PCC)	0.29	15.8

在 Li⁺ 離子存在下沉澱之漿料即使在相較於使用 0.063 mg/m² 分散劑的先前技術漿料而言較高之固體下，亦具有較低黏度。

接著將漿料噴霧乾燥至 > 99.5 wt% 固體，且根據本發明

將其命名為礦物 1b。

測試 2

此測試關注 d_{50} 為 $45\ \mu\text{m}$ 的 Norwegian 來源之天然經研磨碳酸鈣之製備。

直徑為 $10 - 300\ \text{mm}$ 之 Molde 區 Norwegian 大理石岩石自生地乾式研磨至 d_{50} 在 $42 - 48\ \mu\text{m}$ 範圍內之精細度。

因此獲得之礦物命名為礦物 2。

測試 3

此測試關注 d_{50} 為 $0.8\ \mu\text{m}$ 的 Norwegian 來源之天然經研磨碳酸鈣之製備。

在自來水中之 $20\ \text{wt}\%$ 固體下且在不添加添加劑（諸如分散助劑及/或助磨劑）之情形下，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 2，直至精細度達到 $60\ \text{wt}\%$ 粒子具有 $<1\ \mu\text{m}$ 之直徑。研磨後，產物具有 $0.8\ \mu\text{m}$ 之中值直徑 d_{50} 及 $6.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

研磨後，藉由管壓機精選漿料，形成 $80 - 83\ \text{wt}\%$ 固體之破碎物。

因此獲得之礦物命名為礦物 3。

測試 4a 及 4b

此等測試關注 d_{50} 為 $0.6\ \mu\text{m}$ 的兩種 Norwegian 來源之天然經研磨碳酸鈣之製備。

在自來水中之 $15 - 25\ \text{wt}\%$ 固體下且在不添加添加劑（諸如分散助劑及/或助磨劑）之情形下，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 2，直至精細度達到

75 wt% 粒子具有 $<1\ \mu\text{m}$ 之直徑。研磨後，產物具有 $0.6\ \mu\text{m}$ 之中值直徑 d_{50} 及 $9.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積。因此獲得之礦物命名為礦物 4a。

研磨後，藉由壓濾機精選漿料，形成 69.5 wt% 固體之濾餅。

因此獲得之礦物命名為礦物 4b。

測試 5

此測試關注 d_{50} 為 $0.4\ \mu\text{m}$ 的 Norwegian 來源之天然經研磨碳酸鈣之製備。

在自來水中之 20 wt% 固體下且在不添加添加劑（諸如分散助劑及/或助磨劑）之情形下，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 2，直至精細度達到 85 wt% 粒子具有 $<1\ \mu\text{m}$ 之直徑。研磨後，產物具有 $0.4\ \mu\text{m}$ 之中值直徑。

研磨後，藉由管壓機精選漿料，形成 78 至 80 wt% 固體之濾餅。

因此獲得之礦物命名為礦物 5。

測試 6

此等測試關注 d_{50} 為 $0.6\ \mu\text{m}$ 的 Norwegian 來源之天然經研磨碳酸鈣之製備。

在自來水中之 78 wt% 固體下且使用本發明及先前技術之添加劑，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 2，直至精細度達到 65 wt% 粒子具有 $<1\ \mu\text{m}$ 之直徑。

因此獲得之礦物命名為礦物 6。

測試 7a 及 7b：

此測試關注 d_{50} 為 $2.3\ \mu\text{m}$ 之偏三角面體 PCC 的製備。

為此，在攪拌反應器中，向 1700 公升 40°C 自來水中添加 200 kg 氧化鈣 (Tagger Kalk, Golling A)；在連續攪拌 30 分鐘下混合反應器內容物，且接著在 $100\ \mu\text{m}$ 篩網上篩選含有 13.3 w/w% 固體之所得氫氧化鈣漿料 (「石灰乳」)。

在 1800 公升圓柱形不鏽鋼反應器中進行碳酸鈣沉澱，該反應器裝備有攪拌器及用於監測懸浮物的 pH 值及導電率之探針。

將如上文所述之熟化步驟中獲得之 1700 公升氫氧化鈣懸浮物添加至碳酸化反應器中，且將反應混合物之溫度調整至所要起始溫度 50°C 。

接著，在介於 200 與 300 rpm 之間的懸浮物攪拌下，使空氣中 20-30 體積 % 之 CO_2 氣體以 $200\ \text{m}^3/\text{h}$ 之速率向上鼓泡通過懸浮物。對應於反應器中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸浮物之靜水壓力，進氣中之超壓為 150-200 mbar。

在碳酸化期間，不控制懸浮物溫度且允許其由於放熱沉澱反應中產生之熱量而升高。

在導電率達到最小值後，再繼續充氣 4 分鐘且接著停止。

隨後，在 $45\ \mu\text{m}$ 篩網上篩選藉由此碳酸化步驟獲得之產物，且以含有 17.4 w/w% 固體之沉澱碳酸鈣之含水漿料形式回收。

下表 2a 中給出碳酸化之後沉澱碳酸鈣產物之物理特性。

表 2a

PCC 懸浮物固體含量 (%)	PCC 懸浮物黏度 (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, 軸 2)	PCC 多晶型物	d ₅₀ (μm)	SSA BET (m ² /g)
17.4	15	偏三角面體方解石 (S-PCC)	2.3	6.3

接著，在 > 99.5 wt% (w%) 之固體含量下噴霧乾燥因此獲得之礦物漿料，且根據先前技術將其命名為礦物 7a。

使用與上文所述相同之程序，但在 500 ppm(以重量計) LiOH 存在下，在與碳酸化過程相關之步驟之前向熟石灰中添加等量 S-PCC。接著，將漿料噴霧乾燥至 >99.5 wt% 固體，且根據本發明將其命名為礦物 7b。

下表 2b 中給出碳酸化之後沉澱碳酸鈣產物之物理特性。

表 2b

PCC 懸浮物固體含量 (%)	PCC 懸浮物黏度 (mPa·s) (Brookfield DV II, 100 rpm, 軸 2)	PCC 多晶型物	d ₅₀ (μm)	SSA BET (m ² /g)
17.7	15	偏三角面體方解石 (S-PCC)	2.4	6.1

如表 2a 相對表 2b 中可見，沉澱期間存在 LiOH 對所量測之 S-PCC 物理特性無影響。

測試 8：

此測試關注 French 來源之天然經研磨白堊與 Norwegian 來源之天然經研磨白雲石的混合物之製備。

在球磨機中乾式研磨 1 kg 來自 Bergen 區之 Norwegian 白雲石岩石，直至精細度達到 d₅₀ 在 10.9 μm 範圍中。以約

188 g 水濕潤所得礦物，接著在 63 μm 篩網上篩選。篩網上保留 323 g 材料，而剩餘 672.5 g 材料與水一起通過篩網，形成乾重為 78.2% 之懸浮物。

同時，在旋轉乾燥器中乾燥 1 公噸 French 來源之天然經研磨白堊（ d_{50} 為 2.5 μm 且濕度為約 20%）直至約 0.2% 濕度，由於乾燥器中存在自生研磨，故在離開乾燥器時，達到 1.95 μm 之 d_{50} 。

接著，向上述白雲石懸浮物中添加 134.5 g 如此乾燥之白堊，且以水稀釋，形成 73.5% 固體懸浮物。

此最終懸浮物中之礦物命名為礦物 8。

實施例 2

此實施例係關於引入聚丙烯酸鹽，以分散經噴霧乾燥之命名為礦物 7a 的 PCC。

測試 9

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 1.50 wt% 之習知（50 mol%/50 mol%）鈉/鎂中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 60.1 wt% 之固體含量分散礦物 7a。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

測試 10

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.74 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 59.7 wt% 之固體含量分散礦物 7a。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

結果聚集於下表 3 中。

表 3

	測試次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	8 天 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3
先前技術	9	60.1%	1.50%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s
本發明	10	59.7%	0.74%	117 mPa·s	< 200 mPa·s

結果明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸來分散 PCC 之方法的效率，且尤其說明不能使用習知丙烯酸鹽來獲得具有約 60.0 wt% 之固體含量及小於 150 mPa·s 之 Brookfield 黏度的 PCC 漿料。

實施例 3

此實施例係關於在濕式研磨後引入鋰中和之聚丙烯酸鹽，以分散中值直徑 d_{50} 為 $0.6 \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石。

測試 11

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.48 wt%之習知 (50 mol%/50 mol%) 鈉/鎂中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w%固體之礦物 4a 中，隨後在實驗室中在開環迴路中濃縮，隨後期望在實驗室中在 68.5 wt%之固體含量下濃縮。然而，當由於 Brookfield 黏度高度增加至超過 8000 mPa·s 而變得過於黏稠時，停止試驗。

測試 12

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt%之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w%固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環迴路中在 68.5 wt%固體含量下濃縮。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 13

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt%之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w%固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環

迴路中在 70.0 wt% 固體含量下濃縮。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 14

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w% 固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環迴路中在 70.7 wt% 固體含量下濃縮。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 15

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w% 固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環

迴路中在 70.7 wt%固體含量下濃縮。接著，再添加 0.05% 之量的同一種 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸，以繼續濃縮直至固體含量為 72.0%。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 16

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt%之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w%固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環迴路中在 70.7 wt%固體含量下濃縮。接著，再添加 0.05% 之量的同一種 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸，以繼續濃縮直至固體含量為 72.6%。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 17

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將以乾燥礦物計 0.32 wt%之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 20 w%固體之礦物 4a 懸浮物中，隨後在實驗室中在開環迴路中在 70.7 wt%固體含量下濃縮。接著，再添加 0.05% 之量的同一種 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸，以繼續濃縮直至固體含量為 73.6%。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

結果聚集於下表 4 中。

表 4

	測試 次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物計 之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏 度, 100 rpm, 軸 3	8 天 Brookfield 黏 度, 100 rpm, 軸 3
先前技術	11	68.5%	0.48%	過於黏稠以致不能 泵送, > 4000 mPa·s	過於黏稠以致不 能泵送, > 4000 mPa·s
本發明	12	68.5%	0.32%	75 mPa·s	< 200 mPa·s
本發明	13	70.0%	0.32%	81 mPa·s	< 200 mPa·s
本發明	14	70.7%	0.32%	98 mPa·s	< 200 mPa·s
本發明	15	72.0%	0.37%	101 mPa·s	< 200 mPa·s
本發明	16	72.6%	0.37%	104 mPa·s	< 200 mPa·s
本發明	17	73.6%	0.37%	108 mPa·s	< 200 mPa·s

該表格明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散中值直徑 d_{50} 為 $0.6\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石之方法的效率。

實施例 4

此實施例係關於在濃縮步驟之後引入鋰中和之聚合

物，以分散由於濃縮中值直徑 d_{50} 為 $0.6\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石而產生的濾餅。

測試 18

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 1.05 wt% 之習知（50 mol%/50 mol%）鈉/鎂中和之聚丙烯酸（ $M_w = 1000$ 且多分散性為 3.3），以 55.4 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下在 100 rpm 下量測 Brookfield 黏度。

測試 19

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.88 wt% 之習知 100 mol% 鉀中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 67.8 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 20

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.73 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 66.8 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 21

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.50 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸（ $M_w = 10000$ 且多分散性為 3.4），以 67.5 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 22

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.89 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸（ $M_w = 10000$ 且多分散性為 3.4），以 67.5 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 23

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 1.77 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸（ $M_w = 10000$ 且多分散性為 3.4），以 67.5 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有

軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 24

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.49 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之丙烯酸-順丁烯二酸酐（50 wt%/50 wt%）共聚物（ $M_w = 12000$ 且多分散性為 3.0），以 67.2 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 25

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.40 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 1000$ 且多分散性為 3.3），以 61.6 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 26

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.14 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 66.2 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 27

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.16 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且

多分散性為 2.5)，以 66.2 wt%之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 28

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulic 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.29 wt%之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 66.2 wt%之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 29

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.17 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 69.5 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 30

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.23 wt% 之部分（85 mol%）鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 64.0 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有

軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 31

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.25 wt% 之（50 mol%/50 mol%）鋰/鉀中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 68.1 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 32

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.21 wt% 之（85 mol%/15 mol%）鋰/鈉中和之聚丙烯酸

($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5)，以 63.2 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 33

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.16 wt% 之（93 mol%/7 mol%）鋰/鈉中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 64.6 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存

8 天後之 8 天 pH 值。

測試 34

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.26 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 50000$ 且多分散性為 6.25），以 64.6 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

測試 35

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.25 wt% 之（50 mol%/50 mol%）鋰/鈉中和之丙烯酸-順丁烯二酸酐（50 wt%/50 wt%）共聚物（ $M_w = 12000$ 且多分散性為 3.0），以 67.2 wt% 之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘

後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。結果聚集於下表 5 中。

表 5

	測試 次數	固體 含量 (wt%)	以乾燥礦物 計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	8 天 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	pH 值 1 小時/8 天
先前技術	18	55.4%	1.05%	1130 mPa·s	> 2000 mPa·s	—
先前技術	19	67.8%	0.88%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	—
先前技術	20	66.8%	0.73%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	—
先前技術	21	67.5%	0.50%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	—
先前技術	22	67.5%	0.89%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	—
先前技術	23	67.5%	1.77%	> 4000 mPa·s	> 4000 mPa·s	—
先前技術	24	67.2%	0.49%	121 mPa·s	> 500 mPa·s	9.9/9.6
本發明	25	61.6%	0.40%	64 mPa·s	< 200 mPa·s	9.8/9.7
本發明	26	66.2%	0.14%	85 mPa·s	< 200 mPa·s	10.1/10.1
本發明	27	66.2%	0.16%	56 mPa·s	< 200 mPa·s	9.8/9.8
本發明	28	66.2%	0.29%	64 mPa·s	< 200 mPa·s	9.8/9.8
本發明	29	69.5%	0.17%	69 mPa·s	< 200 mPa·s	10.1/10.1
本發明	30	64.0%	0.23%	74 mPa·s	< 200 mPa·s	10.0/10.0
本發明	31	68.1%	0.25%	71 mPa·s	< 200 mPa·s	9.7/9.6
本發明	32	63.2%	0.21%	52 mPa·s	< 200 mPa·s	10.0/10.2
本發明	33	64.6%	0.16%	60 mPa·s	< 200 mPa·s	9.6/9.4
本發明	34	64.6%	0.26%	84 mPa·s	< 200mPa·s	10.2/10.2
本發明	35	67.2%	0.25%	70 mPa·s	< 200mPa·s	10.1/10.1

藉由比較鋰中和之聚合物與同一種以傳統方式中和之聚合物及漿料之相應固體含量，該表格明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散由於濃縮中值直徑 d_{50} 為 $0.6 \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石而產生的濾餅之方法的效率。

實施例 5

此實施例係關於在濃縮步驟之後引入鋰中和之聚合物，以分散由於濃縮中值直徑 d_{50} 為 $0.8\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石而產生的含有 $> 75\ \text{wt}\%$ 固體之硬過濾破碎物。

測試 36

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 2.00 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5)，以 72.1 wt% 之固體含量分散礦物 3。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

測試 37

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.24 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5)，以 72.1 wt% 之固體含量分散礦物 3。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘

後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

結果聚集於下表 6 中。

表 6

	測試 次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物 計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	8 天 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	pH 值 1 小時/8 天
先前技術	36	72.1%	2.00%	> 4000 mPa·s	> 4000mPa·s	—
本發明	37	72.1%	0.24%	81 mPa·s	< 200mPa·s	10.1/9.9

該表格明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散中值直徑 d_{50} 為 $0.8\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石之方法的效率。

實施例 6

此實施例係關於在濕式研磨後引入鋰中和之聚丙烯酸鹽，以分散由於濃縮中值直徑 d_{50} 為 $0.4\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石而產生的濾餅。

測試 38

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulic 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 2.00 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5)，以 65.0 wt% 之固體含量分散礦物 5。

此時，因為碳酸鈣懸浮物幾乎為固體，故不能量測

Brookfield 黏度。

測試 39

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.78 wt% 之習知 100 mol% 鈉中和之丙烯酸-順丁烯二酸酐（50 wt%/50 wt%）共聚物（ $M_w = 12000$ 且多分散性為 3.0），以 72.1 wt% 之固體含量分散礦物 5。

接著，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下在 100 rpm 下量測 Brookfield 黏度。

測試 40

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3500 至 5000 rpm）及以乾燥礦物計 0.24 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5），以 72.1 wt% 之固體含量分散礦物 5。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，在無攪拌情形下儲存 8 天後，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 8 天後之 8 天 pH 值。

結果聚集於下表 7 中。

表 7

	測試 次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物 計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	8 天 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3	pH 值 1 小時/8 天
先前技術	38	65.0%	2.00%	不可泵送，幾乎 為固體	不可泵送	
先前技術	39	72.1%	0.78%	175 mPa·s	280 mPa·s	9.8/9.5
本發明	40	72.1%	0.24%	81 mPa·s	< 200mPa·s	10.2/10.3

該表格明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散中值直徑 d_{50} 為 $0.4\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石之方法的效率。

實施例 7

此實施例係關於在方法之 2 個不同步驟中添加鋰中和之聚丙烯酸鹽。在濕式研磨 PCC 期間進行第一次添加，且在研磨步驟之後且在中值直徑 d_{50} 為 $0.3\ \mu\text{m}$ 之經濕式研磨 PCC 之熱濃縮步驟期間進行第二次添加。

測試 41

此測試說明本發明。

為了進行此測試，在自來水中之 62.5 wt% 固體下，在 0.67 wt% 之 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ ，多分散性為 2.5 且 $\text{pH} = 8.73$) 存在下，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 1b，直至精細度達到 50 wt% 粒子具有 $< 0.3\ \mu\text{m}$ 之直徑。

接著，使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下在 100 rpm 下量測 Brookfield 黏度，等於 78 mPa·s。

接著，進一步熱精選此漿料，在精選期間藉由進一步添加與研磨期間所用相同之鋰中和之聚丙烯酸來調整黏度。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

在室溫下，使用習知實驗室攪拌器在 1500 rpm 下攪拌 2 分鐘後，量測在 60°C 下在無攪拌情形下儲存 30 天後之 Brookfield 黏度，且根據與先前測試相同之條件及設備量測 Brookfield 黏度。

量測兩種 pH 值：製造 1 小時後之初始 pH 值，及儲存 30 天後之 30 天 pH 值。

所得結果如下表 8 中所述：

表 8

第二步驟中添 加之聚丙烯酸 鋰 Wt%	固體含量(wt%)	初始黏度 Brookfield, 100 rpm, 軸 3	30 天後之黏度 Brookfield, 100 rpm, 軸 3	pH 值 1 小時/30 天
0.80%	66.0%	128 mPa·s	< 200mPa·s	—
0.80%	67.5%	128 mPa·s	< 200 mPa·s	—
0.80%	68.6%	160 mPa·s	< 200mPa·s	9.6/9.7
0.89%	70.6%	317 mPa·s	410 mPa·s	—
0.89%	72.1%	607 mPa·s	820 mPa·s	9.8/9.8

測試 42

此測試說明先前技術。

為了比較，使用與測試 41 中相同之程序，以先前技術中 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸鹽（與上文中多分散性為 2.5 的聚丙烯酸為同一批次）製造同一種礦物 1a 之漿料。

所得結果如下表 9 中所述：

表 9

第二步驟中添加之聚丙烯酸鈉 Wt%	固體含量 (wt%)	黏度 Brookfield, 100 rpm, 軸 3
0.80%	55.0%	2000-3000mPa·s
0.80%	62.5%	糊狀物：> 4000mPa·s

此時，因為黏度增加至超過 5000 mPa·s，故不能使用 0.80 wt% 聚丙烯酸鈉獲得 67 wt% 之固體含量。

實施例 8

此實施例說明鋰中和之聚合物於高固體研磨法中之用途。

測試 43

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，在自來水中之 77 – 80 wt% 固體下，在 100 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 存在下，以再循環模式在立式球磨機 (Dynomill) 中濕式研磨礦物 2，直至精細度達到 50 wt% 粒子具有 $< 0.7 \mu m$ 之直徑。

測試 44

此測試說明本發明。

為了比較，使用相同程序，以 100 mol% 鋰中和之聚丙烯酸 (與上文中多分散性為 2.5 之聚丙烯酸為同一批次) 製造漿料。

所得結果如下表 10 中所述：

表 10

	測試	漿料 固體 Wt%	以乾燥礦物 計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3 mPa·s	8 天 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3 mPa·s	尺寸分布 Sedigraph 5100 Wt%	pH 值 1 小時/8 天
先前技術	43	78.0	0.7	極黏 不能泵送至球 磨機中	—	—	9.3/9.5
本發明	44	78.1	0.58	149	< 200 mPa·s	< 2 μ m 92 < 1 μ m 64 < 0.2 μ m 16	9.6/9.4

該表格明確顯示本發明方法之效率。

實施例 9

此實施例說明，藉由比較一方面根據先前技術以鈉中和聚丙烯酸所獲得之結果與另一方面根據本發明以鋰中和聚丙烯酸所獲得之結果發現，鋰中和允許使用具有高的多分散性之聚合物。

測試 45

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，藉由以重量比 1:1:1 混合三種不同的 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸來製備 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸。專家顯而易見，此類摻合物必須具有相對摻合物中之各單獨聚合物高得多的多分散性。

第一種 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸的 Mw 為 1000 且多分散性為 3.3，第二種 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸的 Mw 為 3500 且多分散性為 2.9，且第三種之 Mw 為 6000 且多分散性為 2.5。相應摻合物之 Mw 為 3300 且多分散性 >3。

在製得此 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸之後，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為

3000 rpm) 及以乾燥礦物計 2.60 wt%之所製備 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸，以 66.9 wt%之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 6 之 RVT 型 Brookfield™黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

Brookfield™黏度值為 6690 mPa·s，且 pH 值為 9.3。

測試 46

此測試說明本發明。

為了進行此測試，藉由以重量比 1:1:1 混合三種不同的 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸來製備 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸。專家顯而易見，此類摻合物必須具有相對摻合物中之各單獨聚合物高得多的多分散性。

第一種 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸的 Mw 為 1000 且多分散性為 3.3，第二種 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸的 Mw 為 3500 且多分散性為 2.9，且第三種之 Mw 為 6000 且多分散性為 2.5。相應摻合物之 Mw 為 3300 且多分散性 >3。

在製得此 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸之後，使用 Pendraulik 齒狀圓盤攪拌器（在 5 至 10 分鐘期間，速度為 3000 rpm）及以乾燥礦物計 0.23 wt%之所製備 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸，以 68.8 wt%之固體含量分散礦物 4b。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 6 之 RVT 型 Brookfield™黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

Brookfield™黏度值為 70 mPa·s，且 pH 值為 10.0。

兩個結果之讀數明確顯示，使用鋰中和之聚丙烯酸允許大量降低用於獲得在較高固體含量下良好流動之碳酸鈣懸浮物的聚合物之量。

實施例 10

此實施例說明本發明之礦物懸浮物於紙張及塑膠塗佈中之用途。

測試 47

此測試說明本發明在塗料中之應用。

為了進行此測試，使用連續添加之 100 mol%鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5)，藉由自 20 wt%實驗室蒸發至高達 75 wt%的固體含量來濃縮礦物 4a。

接著，對應於 55.4 wt%至 75.5 wt%之不同固體含量以及對應於以乾燥礦物計為 0.203 wt%至 0.273 wt%之不同聚合物用量來濃縮礦物 4a，在濃縮期間取不同樣本來製備相應造紙塗料，該等塗料係使用 12 份(乾基)Acronal S 360 D, BASF (一種紙張塗佈黏合劑)及 88 份(乾基)來製備且以不同塗佈重量塗佈於塑膠支撐物 (Synteape, Argo Wiggins) 上。

根據 WO 02/49766 (第 8 頁至第 10 頁) 中所述之方法量測散射係數 S ，對於 20 g/m^2 之塗層重量而言，散射係數 S 大於 $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ (反映塗料散射可見光之能力)。因此，藉由 Kubelka 及 Munk (Zeitschrift für Technische Physik 12,539, (1931))、de Kubelka (J.Optical Soc.Am. 38(5),448, (1948) et J.Optical Soc.Am. 44(4),330,(1954)) 之公開案中

所述的專家熟知之方法測定之 Kubelka-Munk 光散射係數表示散射光之能力。

結果聚集於下表 11 中。

表 11

	測試次數	聚丙烯酸鋰之 W%	顏料漿料之固體含量 (wt%)	塗料之固體含量 (wt%)	在 20 g/m ² 塗層重量下之散射係數 (S) (m ² /kg)
本發明	47a	0.203	55.4	53.0	199.5
本發明	47b	0.234	65.2	60.0	194.5
本發明	47c	0.256	69.1	60.0	177.4
本發明	47d	0.264	71.0	60.0	151.8
本發明	47e	0.264	72.3	60.0	147.3
本發明	47f	0.264	73.8	60.0	140.5
本發明	47g	0.273	75.5	60.0	125.8

該表格明確顯示在塗料應用中使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散中值直徑 d_{50} 為 0.6 μm 之經濕式研磨之大理石之方法的效率。

測試 48

此測試說明本發明。

為了進行此測試，在自來水中之 77 wt% 固體下，在相對於礦物乾重為 0.33 wt% 之 93 mol% 鋰 / 7 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$, $M_n = 2400$ g/mol 且多分散性為 2.5) 存在下，在以連續模式操作的含有 0.6-1 mm 矽酸鋁研磨珠粒之 1500 公升立式珠磨機 (vertical pearl mill) 中濕式研磨礦物 2 (BET 比表面積為 1.4 m²/g)，達到致使 58 wt% 粒子具有 < 2 μm 之直徑的精細度。

在珠磨機入口處，礦物 2 之漿料的 pH 值為 9.7。研磨期間在珠磨機出口處所達到之最大溫度為 97°C。所得礦物

為 80.5 wt% 固體漿料形式且命名為礦物 9。在 100 rpm 下量測時，此漿料在 25°C 下具有 175 mPa·s 之 Brookfield 黏度。

此後，在由以下（以每百份乾燥礦物 9 之份數計）組成之造紙塗料中調配礦物 9 之懸浮物：

-8 份羧化苯乙烯-丁二烯合成黏合劑，具有直徑介於 0.08 至 0.12 μm 之間的粒子；

-0.1 份羧甲基纖維素；

-0.5 份丙烯酸酯流變改質劑。

所得塗料之固體含量為 77%（以乾重計），且在 100 rpm 下量測之 25°C 下的 Brookfield 黏度為 510 mPa·s。在後續紙張塗佈期間，在眾多特性中，良好黏度轉變為良好流動性。

實施例 11

此實施例係關於在濕式研磨後引入不同量之鋰中和之聚丙烯酸鹽，以分散中值直徑 d_{50} 為 0.6 μm 之經濕式研磨之大理石。

測試 49

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，將不同量之習知（100 mol%）2-胺基-2-甲基-1-丙醇（AMP）中和之聚丙烯酸（ $M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5）置於 66.1 w% 固體之礦物 4b 中。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

測試 50

此測試說明本發明。

為了進行此測試，將不同量之(50 mol%/50 mol%)AMP/氫氧化鋰中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 68.6 w%固體之礦物 4b 中。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

結果聚集於下表 12 中。

表 12

	測試 次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3
先前技術	49a	66.1%	0.50%	> 4000 mPa·s
先前技術	49b	66.1%	1.05%	3000 mPa·s
先前技術	49c	66.1%	1.28%	3000 mPa·s
先前技術	49d	66.1%	1.48%	3000 mPa·s
先前技術	49e	66.1%	1.98%	3250 mPa·s
本發明	50a	68.6%	0.28%	1450 mPa·s
本發明	50b	68.6%	0.40%	476 mPa·s
本發明	50c	68.6%	0.43%	252 mPa·s
本發明	50d	68.6%	0.48%	132 mPa·s
本發明	50e	68.6%	0.49%	123 mPa·s
本發明	50f	68.6%	0.52%	119 mPa·s

該表格明確顯示使用鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散中值直徑 d_{50} 為 $0.6 \mu\text{m}$ 之經濕式研磨之大理石之方法的功效。

測試 51

此測試說明先前技術。

為了進行此測試，將以乾燥碳酸鈣計為 0.73 wt%之習知 100 mol%鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$ 且多分散性為 2.5) 置於 65.5 w%固體之礦物 4b 中。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

測試 52

此測試說明本發明。

為了進行此測試，使用氫氧化鋰來中和聚(乙烯-丙烯酸)之羧基。聚(乙烯-丙烯酸)之單體的莫耳比為 80/20。將該經中和 EAA 置於 65.5 w% 固體之礦物 4b 中。

接著，在製造 1 小時後，且在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後，量測初始 Brookfield 黏度。

結果聚集於下表 13 中。

表 13

	測試次數	固體含量 (wt%)	以乾燥礦物計之分散劑 (wt%)	初始 Brookfield 黏度, 100 rpm, 軸 3
先前技術	51	65.5%	0.73%	> 3000 mPa·s
本發明	52a	65.5%	0.08%	1490 mPa·s
本發明	52b	65.5%	0.104%	228 mPa·s
本發明	52c	65.5%	0.116%	200 mPa·s
本發明	52d	65.5%	0.171%	165 mPa·s
本發明	52e	65.5%	0.284%	170 mPa·s

接著，在 1 天、3 天、6 天期間靜置儲存測試 52e 之一部分樣本，接著在使用裝備有軸 3 之 RVT 型 Brookfield 黏度計在室溫下且在 100 rpm 下攪拌 1 分鐘後量測 Brookfield 黏度。

結果分別為 216 mPa·s、247 mPa·s 及 308 mPa·s。

在 7 天期間，在攪拌下儲存於室溫下之另一部分樣本

獲得 274 mPa·s 之 Brookfield 黏度。

此等結果以及聚集於表 13 中之結果亦顯示本發明之鋰中和之聚合物的效率。

實施例 12

此實施例係關於藉由引入鋰中和之聚丙烯酸鹽來分散經篩選的天然乾式研磨之白雲石與天然乾式研磨之白堊的混合物。

測試 53

此測試說明本發明。

藉由在使用齒狀圓盤攪拌器（4 cm 直徑）在燒杯中進行剪切下添加以懸浮物之乾重計為 0.035% 之聚丙烯酸鹽（35 wt% 溶液形式）來分散 1082 g 在測試 8 中獲得之礦物 8 的懸浮物，其中 100% 羧基係由鋰中和，且聚丙烯酸鹽的多分散性為 2.5。所得懸浮物具有 160 mPa·s 之 Brookfield 黏度（在 100 rpm 下使用圓盤 3 量測）。

應注意，在此等攪拌條件下，在白雲石存在下，進一步分離礦物 8 之白堊部分。

隨後，在 63 μm 篩網上篩選所得分散物，在篩網上回收 12.2 g，而剩餘 783 g 固體與水一起穿過篩網，形成乾重為 72.3% 之經稀釋懸浮物。

實施例 13

此實施例說明鋰中和之聚合物在工業規模（亦即，用於製造以公噸計之產物）的高固體兩步驟連續研磨法中之用途。

測試 54

此測試說明本發明。

為了進行此測試，在自來水中之 76.5 wt% 固體下，在相對於礦物乾重為 0.3 wt% 之 93 mol% 鋰 / 7 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$, $M_n = 2400$ g/mol 且多分散性為 2.5) 存在下，在 245 L/h 之礦物 2 饋入速率下，在以連續模式操作的含有 300 kg 0.6-1 mm 矽酸鋁研磨珠粒之 160 公升立式珠磨機中濕式研磨礦物 2 (BET 比表面積為 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$)，達到致使 60 wt% 粒子具有 $< 2 \mu\text{m}$ 之直徑的精細度。

在珠磨機入口處，礦物 2 之漿料的 pH 值為 9.7。研磨期間在珠磨機出口處所獲得之最大溫度為 73°C 。所得礦物為 80 wt% 固體漿料形式且命名為礦物 10。在 100 rpm 下量測時，此漿料在 25°C 下具有 185 mPa·s 之 Brookfield 黏度。礦物 10 具有 $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。

接著，稀釋礦物 10 達到 78 wt% 的固體含量，且以 235 L/h 之礦物 10 饋入速率在與上文相同之珠磨機中進一步研磨，其中在珠磨機入口處注入相對於礦物乾重為 0.3 wt% 的 93 mol% 鋰 / 7 mol% 鈉中和之聚丙烯酸 ($M_w = 6000$, $M_n = 2400$ g/mol 且多分散性為 2.5)，且在珠磨機出口處注入相對於礦物乾重為 0.1 wt% 的此同一種聚合物。進行研磨，使得離開珠磨機之粒子具有以下粒徑分布特徵：

91 wt% $< 2 \mu\text{m}$ ，

62.4 wt% $< 1 \mu\text{m}$ 。

在珠磨機入口處，礦物 10 之漿料的 pH 值為 10.1。研

磨期間在珠磨機出口處所獲得之最大溫度為 90°C 。所得礦物為 80.3 wt% 固體漿料形式且命名為礦物 10。在 100 rpm 下量測時，此漿料在 25°C 下具有 335 mPa·s 之 Brookfield 黏度，且 pH 值為 9.8。礦物 10 具有 $13.1\text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

- 1.一種製造含水礦物材料之方法，其包含以下步驟：
 - a.提供至少一種呈含水懸浮物形式或乾燥形式之礦物材料，
 - b.提供至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物，
 - c.組合步驟 b) 之該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物與步驟 a) 之該至少一種礦物材料。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，
其特徵在於該至少一種礦物材料係經研磨（步驟 d）。
- 3.如申請專利範圍第 2 項之方法，
其特徵在於步驟 c) 可在步驟 d) 之前、期間或之後進行。
- 4.如申請專利範圍第 3 項之方法，
其特徵在於該至少一種礦物材料係選自以下之群：天然碳酸鈣（GCC），其包含大理石、白堊、石灰石或方解石或沉澱碳酸鈣（PCC），其包含文石、六方方解石及/或方解石；及含有碳酸鈣之礦物，其包含白雲石或基於混合碳酸鹽之填料，其包含鈣組合鎂滑石或組合黏土，及其混合物，其包含滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物；或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或合成或天然纖維之混合物；或礦物之共構，其包含滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共構。
- 5.如申請專利範圍第 4 項之方法，
其特徵在於該至少一種礦物材料為天然碳酸鈣（GCC）

或沉澱碳酸鈣 (PCC)，或 GCC 與 PCC 之混合物，或 GCC 及 PCC 與黏土之混合物，或 GCC 及 PCC 與滑石之混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，

其特徵在於該至少一種礦物材料為選自大理石、白堊、方解石或石灰石之 GCC，或選自文石 PCC 或方解石 PCC 之 PCC，如菱體 PCC 或偏三角面體 PCC。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，

其特徵在於該 GCC 在步驟 d) 之前經歷濕式選礦步驟。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，

其特徵在於篩選及/或精選該經組合或經研磨之材料 (步驟 e)。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，

其特徵在於在篩選及/或精選步驟 e) 之後，將該材料分散於含水介質中 (步驟 f)。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，

其特徵在於乾燥該經組合或經研磨之材料 (步驟 g)。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，

其特徵在於若在步驟 a) 中以乾燥形式提供該礦物材料，則將步驟 d) 之該經組合或經研磨之礦物材料分散於含水介質中 (步驟 h)。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，

其特徵在於在該部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物存在下，研磨自步驟 h) 獲得之含水懸浮物 (步驟 i)。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，

其特徵在於若該至少一種礦物材料為 PCC，則在步驟 a) 之前及/或期間及/或之後添加該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

14.如申請專利範圍第 12 項之方法，

其特徵在於若該至少一種礦物材料為 GCC，則在研磨步驟 d) 之前及/或期間及/或之後添加該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，

其特徵在於若不進行步驟 e) 及 f)，則在步驟 d) 之前及/或期間及/或之後添加該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，

其特徵在於若篩選及/或精選步驟 e) 係單獨進行，則在研磨步驟 d) 之後且在步驟 e) 之前及/或期間及/或之後添加該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，

其特徵在於在分散步驟 f) 之前及/或期間及/或之後添加該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，

其特徵在於步驟 a) 為乾燥形式，隨後相繼進行步驟 d) 及 h)，其中該部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物的添加係在步驟 h) 之前、期間或之後以一次添加方式進行，或以多次添加方式進行，該等添加各在步驟 h) 之前、期間

或之後。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，

其特徵在於若在分散步驟 f) 之前添加所有或部分量之該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物，則該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物係在研磨步驟 d) 之前及/或期間及/或之後添加。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，

其特徵在於若不存在步驟 e)、f) 或 g)，則所有量之該鋰離子中和之水溶性有機聚合物均係在步驟 d) 之前使用，或一部分該鋰離子水溶性有機聚合物係在步驟 d) 之前使用，而其餘量係在步驟 d) 期間添加。

21.如申請專利範圍第 19 項之方法，

其特徵在於若步驟 e) 之後為分散步驟 f)，則步驟 f) 係在該鋰離子中和之水溶性有機聚合物存在下執行，該有機聚合物可與步驟 d) 中所用者不同或相同。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，

其特徵在於研磨步驟 d) 在 8.5 與 10.5 之間之 pH 值下發生。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，

其特徵在於該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物係選自包含以下之群：由含有鋰離子之鹼或由含有鋰離子之鹼與一或多種中和劑之組合完全或部分中和的丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物、及/或丙烯酸及/或甲基丙烯酸與一或多種丙烯酸單體、乙烯基或烯丙基單體之共聚

物，該等中和劑具有單價中和官能或多價中和官能，對於該單價官能而言，其為選自由鹼性陽離子，其選自鈉、鉀、銨或一級、二級或三級脂族及/或環狀胺，其選自十八胺、乙醇胺（單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺）、單乙胺及二乙胺、環己胺、甲基環己胺、胺基甲基丙醇、嗎啉組成之群者，或對於該多價官能而言，其為選自由以下組成之群者：鹼土二價陽離子，其選自鎂及鈣，或鋅或鋇；及三價陽離子，其選自鋁；或某些較高價態之陽離子，及其混合物。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，

其特徵在於該含有鋰離子之鹼係選自鹼性組份，其選自乾燥形式或溶液形式之氫氧化鋰或其氧化物，且將在聚合之前對含有 H_3O^+ 之單體執行，及/或在該單體聚合之後對含有 H_3O^+ 之聚合物執行。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，

其特徵在於未中和酸基之莫耳比在包含介於 0% 與 75% 之間，且非鋰中和之酸基之莫耳比在包含介於 0% 與 75% 之間的範圍中。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，

其特徵在於該至少一種部分或完全由鋰中和之水溶性有機聚合物係以相對於總乾燥礦物材料為 0.001 wt% 至 5 wt% 之量存在。

27.如申請專利範圍第 26 項之方法，

其特徵在於該至少一種礦物材料包含 GCC 及 PCC，其中該 PCC 係以根據 PCC 及 GCC 之總重量計為 10 至 90 wt%

之量存在。

28.如申請專利範圍第 27 項之方法，

其特徵在於研磨步驟 d) 係在高於 20℃ 之溫度下進行。

29.如申請專利範圍第 28 項之方法，

其特徵在於研磨步驟 d) 係在 50℃ 至 120℃ 之溫度下進行。

30.如申請專利範圍第 28 或 29 項之方法，

其特徵在於欲在研磨步驟 d) 中研磨之呈含水懸浮物形式之礦物材料的固體濃度為 10 至 82% (以礦物材料之乾重計) 之間。

31.如申請專利範圍第 30 項之方法，

其特徵在於研磨步驟 d) 在無任何分散劑或助磨劑存在下，係在以該懸浮物之總重量計為 10 wt% 至 35 wt% 之固體含量下進行，且在分散劑及/或助磨劑存在下，係在以該懸浮物之總重量計為 60 wt% 至 82 wt% 之固體含量下進行。

32.如申請專利範圍第 31 項之方法，

其特徵在於若研磨步驟 d) 係在無任何分散劑或助磨劑之情形下進行，則該最終礦物材料懸浮物之固體含量介於 45 wt% 至 82 wt% 範圍之間，且若研磨步驟 d) 係在分散劑或助磨劑存在下進行，則該含量介於 65 wt% 至 82 wt% 範圍之間。

33.如申請專利範圍第 32 項之方法，

其特徵在於使用另一習知聚合物與該鋰離子中和之水溶性有機聚合物之組合，或在於使用不同的鋰離子中和之

水溶性有機聚合物的組合。

34.一種礦物材料，其係藉由如申請專利範圍第 1 項至第 33 項中任一項之方法獲得。

35.如申請專利範圍第 34 項之礦物材料，
其特徵在於其為含水懸浮物形式，該懸浮物具有以礦物材料之乾重計為 80 至 82%之固體含量。

36.如申請專利範圍第 34 項或第 35 項中任一項之礦物材料，

其特徵在於其含有相對於總乾燥礦物為 0.001 wt%至 5 wt%-之量的至少一種鋰離子中和之有機聚合物。

37.如申請專利範圍第 36 項之礦物材料，
其特徵在於其具有約 0.2 至 2 μm 之 d_{50} ，該 d_{50} 值係使用 Sedigraph 5100TM 測定。

38.如申請專利範圍第 37 項之礦物材料，
其特徵在於其包含使用 SedigraphTM 5100 測得以材料總重量計分率介於 57 與 63 wt%-之間的小於 2 μm 之粒子。

39.如申請專利範圍第 38 項之礦物材料，
其特徵在於其包含使用 SedigraphTM 5100 測得以材料總重量計分率大於 50 wt%-之小於 2 μm 的粒子，及/或分率大於 20 wt%-之小於 1 μm 的粒子。

40.如申請專利範圍第 39 項之礦物材料，
其特徵在於根據標準 ISO 4652，以藉助於 BET 法量測之比表面積單位計，該礦物材料提供含量為 0.02 至 0.2 mg/m^2 的鋰中和之水溶性有機聚合物。

41.如申請專利範圍第 40 項之礦物材料，

其特徵在於根據標準 ISO 4652，以藉助於 BET 法量測之比表面積單位計，該礦物材料提供含量為對於 GCC 為 0.036 至 0.038 mg/m²。

42.如申請專利範圍第 40 項之礦物材料，

其特徵在於根據標準 ISO 4652，以藉助於 BET 法量測之比表面積單位計，該礦物材料提供含量為對於菱體 PCC 為 0.063 mg/m²。

43.如申請專利範圍第 40 項之礦物材料，

其特徵在於根據標準 ISO 4652，以藉助於 BET 法量測之比表面積單位計，該礦物材料提供含量為對於偏三角面體 PCC 為 0.12 mg/m²。

44.如申請專利範圍第 40 項之礦物材料，

其特徵在於該最終礦物材料懸浮物之 Brookfield™ 黏度隨時間穩定，其中在製造 1 小時後，在 100 rpm 下量測時，該含水礦物材料懸浮物之 Brookfield™ 黏度低於 4000 mPa·s，在無攪拌儲存 8 天後，在 100 rpm 下量測時，該含水礦物材料懸浮物之 Brookfield™ 黏度低於 4000 mPa·s。

45.一種礦物材料之含水懸浮物，

其特徵在於

其具有以礦物材料之乾重計為 80 至 82% 之固體含量；

其具有在 100 rpm 下量測時介於 50 與 500 mPa·s 之間的 Brookfield 黏度；及

其包含相對於礦物乾重為 0.25 至 0.5 wt% 的至少一種

水溶性有機聚合物，該聚合物具有介於 3000 與 12000 g/mol 之間的重量平均分子量，且其中至少 90% 羧基係以鋰離子中和。

46. 如申請專利範圍第 45 項之礦物材料之含水懸浮物，其特徵在於該礦物材料包含選自大理石、白堊、石灰石或其混合物之碳酸鈣。

47. 如申請專利範圍第 45 項之含水懸浮物，其具有如申請專利範圍第 34 項及第 44 項中任一項之礦物材料。

48. 一種如申請專利範圍第 34 項至第 44 項中任一項之礦物材料或如申請專利範圍第 45 項至第 47 項中任一項之其含水懸浮物之用途，其係用於紙張、造紙塗料、油漆及塑膠。

49. 一種造紙塗料，其含有如申請專利範圍第 34 項至第 44 項中任一項之礦物材料或如申請專利範圍第 45 項或第 47 項中任一項之其含水懸浮物。

50. 如申請專利範圍第 49 項之造紙塗料，其特徵在於其具有以礦物材料之乾重計為 75 至 78%，且具有在 100 rpm 下 < 2000 mPa·s 之 Brookfield 黏度。

51. 如申請專利範圍第 49 項或第 50 項中任一項之造紙塗料，

其特徵在於其包含具有直徑介於 0.08 至 0.12 μm 之間的粒子之合成黏合劑。

52. 一種紙張，其含有如申請專利範圍第 34 項至第 44 項中任一項之礦物材料或如申請專利範圍第 45 項至第 47

項中任一項之其含水懸浮物。

53.一種塑膠，其含有如申請專利範圍第 34 項至第 44 項中任一項之礦物材料或如申請專利範圍第 45 項或第 47 項中任一項之其含水懸浮物。

54.一種油漆，其含有如申請專利範圍第 34 項至第 44 項中任一項之礦物材料或如申請專利範圍第 45 項或第 46 項中任一項之其含水懸浮物。

八、圖式：

無