

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： 96120545

※ 申請日期： 96.6.6

※IPC 分類：

C01K 7/02 (2006.01) C01C 1/08
C01K 9/08 (2006.01) C01C 1/42
C01D 7/26 (2006.01) B01J 20/32
C09C 3/06 (2006.01) D21H 9/56

一、發明名稱：(中文/英文)

無機及/或有機微米粒子之複合物和奈米-白雲石粒子

Composites of inorganic and /or organic microparticles and nano-dolomite particles

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 / Swiss

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.馬提亞斯 布利 / BURI, Matthias

2.派崔克 A. C. 珍尼 / A. C. Gane, Patrick

3.雷尼 溫徹茲 布姆 / BLUM, Rene Vizenz

國 籍：(中文/英文)

1.3.瑞士 / Swiss

2.英國 / British

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：

1. 德國；2006.06.09；10 2006 026 965.9

2. 德國；2007.01.26；10 2007 004 124.3

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關複合物，該複合物包含呈微米粒子形式的無機及/或有機顏料及/或填料，其表面係藉助黏合劑而至少部分地塗覆有磨細的奈米範圍白雲石粒子；製造此類複合物的方法；該複合物的水性漿料和該複合物在造紙或塗料與塑料製造領域的用途以及本發明黏合劑在使用奈米-白雲石塗覆微米粒子上的用途。

【先前技術】

以奈米範圍粒子（所謂的奈米粒子）——例如，舉例來說，奈米碳酸鈣——為主的顏料及/或填料係為習知並用於包括紙、塗料與塑料應用之眾多應用當中。微米等級之有機及/或無機顏料及/或填料（所謂的微米粒子），例如以聚苯乙烯為主的空心球體或固體粒子，以及無機礦物粒子，例如以滑石、雲母或高嶺土為主的顏料及/或填料亦為習知的並用於相同或類似應用當中。

使用了不同化學組成物所構成的奈米粒子與微米粒子的混合物，因其具有有利於合併以賦予終產物（譬如紙）所欲特性的某些相異特性。該類物質的混合物係用作為（譬如）用於造紙但尤其用於紙張加工（如塗佈中）的顏料或填料，以例如增進關於紙的不透明性、白度與光澤或可印染性及印刷特性的紙材品質。習知的是該類微米粒子與奈米粒子關於造紙之滯留性與紙材加工（譬如紙材塗佈）之塗佈「托色性(holdout)」的特性可被有利地合併。塗佈托色性就熟

習本領域技術之人士的瞭解而言係指是否塗料係餘留在紙材表面上或部分地至完全地滲入紙材表面內或者是否一部分的—譬如—黏合劑及/或顏料或是顏料的一個局部部分自整體分離並滲入紙材表面內。這是熟習本領域技術之人士常遇到的課題，尤其是在使用具低固體含量的塗佈色料塗覆吸收性基材。

在該類應用中使用此類微米粒子與奈米粒子的混合物時，不幸地經常發生非所欲的組分分離現象（所謂的分離（segregation））且伴隨著有關於底表面、下方的預塗層或紙材表面上的塗層厚度的塗料分佈不均現象，於是可能導致紙材上印刷不均勻，舉例來說。「分離」一詞係指在一觀測區域內不同成分根據某些特性使該等成分傾向於空間分佈的分離過程。

顏料及/或填料混合物的分離造成（譬如）藉由塗佈加工紙材中塗層內孔洞體積的差異，此乃因為自由奈米粒子從微米粒子分離且因此可能佔據紙材及/或塗層的孔洞或漂浮於紙材及/或塗層上，亦即，舉例來說，主要聚集在塗層上方區域，這種情形在塗層應於後續印刷中從印刷墨水吸收某些體積的液體（例如水、油及/或有機溶劑）的時候係尤其重要。

眾多該類混合物、其製造及用途係為當前技術水平所習知的，其主要將碳酸鈣描述為奈米粒子。

用於製造該類顏料或填料混合物的廣泛使用技術係描述於，舉例來說，DE 33 12 778 A1 與 DE 43 12 463 C1 且

包含礦物填料（例如天然碳酸鈣）和礦物填料（例如滑石）的混合與共同研磨。

然而，在造紙或塗佈的條件下，該類混合物通常會接受分離作用，因為混合物組分的鍵結經常無法耐受該等條件。已知藉由刮刀片以 1500 m/min 進行的塗佈可能發生大於 10^6 sec^{-1} 的剪切速率。

因此，已發展供製造該類複合物的另外方法，該方法係以顏料及/或填料粒子之間的交聯為基礎，其中形成了許多內部空腔，其應改善顏料及/或填料的物理特性且尤其是光學特性。

於是，一種用於形成化學性集聚多孔顏料複合物的方法係描述於 WO 92/08755，其中製備了礦物粒子（例如碳酸鈣）的水性漿料並將含羧酸基團的聚合物或共聚物加至該漿料以造成凝聚。將過量鈣離子加至該漿料，以致使聚合物的鈣鹽沈澱在礦物絮凝體上，因而產生鍵結有鈣鹽並具有多孔薄片狀結構的礦物粒子聚集體。多餘的鈣離子和二氧化碳反應並以碳酸鈣沈澱在聚合性鈣鹽上。然而，由於鈣離子係以鹼性化學化合物（例如氫氧化鈣）形式添加，故該等鈣離子在（譬如）使用某些分散劑時會形成可能具有負面效應的鹼性中間物。此外，碳酸鈣的進一步沈澱改變了原先奈米粒子的結構/微米粒子結構且必然造成引進另一顏料，也就是經由中和所形成的沈澱碳酸鈣。在紙材應用中，凝聚聚集體通常可能有問題，因為該等凝聚聚集體導致漫射光於表面上散射，致使紙材光澤喪失。此外，原先欲達

成的複合物孔洞體積會先受到凝聚現象的影響及改變，爾後再受到依此形成的沈澱碳酸鈣的影響及改變。

US 5,449,402 描述了經官能改質的顏料粒子，其係藉由將凝聚顏料（例如碳酸鈣）與具有和該凝聚顏料之電荷相反的電荷的調節物質混合而製成。該凝聚顏料較佳為濾塊粒子的水性懸浮液。較佳的調節物質係包括不溶於水或可分散於水的乳膠黏合劑、水溶性或鹼溶性有機及/或無機聚合物黏合劑及非成膜有機粒子，該等在和顏料粒子混合時會靜電結合至顏料粒子。

US 5,454,864、US 5,344,487 與 EP 0 573 150 亦揭示了顏料複合物，其製造係以載體粒子與塗覆粒子之間的靜電引力為基礎。然而，使用該類複合物在分別應用中可能會因為和其他帶電荷組分的交互作用而出現問題。

另一根據 WO 97/32934 用於改善白度的方法係包含以其他顏料粒子（例如）開始以團塊形式呈現的沈澱碳酸鈣的磨細粒子—塗覆顏料粒子，但無使用黏合劑，該方法可能導致上文所提到的問題，例如凝聚。該等複合物的穩定性係基本上以只能在符合某些非常特定的條件時所產生的引力（例如凡得瓦力）為基礎。舉例來說，為了獲得最佳的可能介達電位（zeta potential），必須精確地維持特定的 pH，該特定 pH 就各種物質組合而言是不同的。只要條件偏離最理想值，斥力就會成為主導且組分會發生分離。

WO 99/52984 係關於由含有譬如來自碳酸鈣、滑石或聚苯乙烯之至少兩個不同種類的礦物或有機填料或顏料的

共結構化或共吸收填料所構成的複合組成物及其用途。該不同種類的顏料或填料係具有容許經由特定黏合劑發生結合作用的親水區域及/或親有機區域。黏合劑必須具有針對親水組分以及親有機組分的親和力以顯現其結合功能且為選自特定聚合物及/或共聚物。所使用的顏料及/或填料的粒子直徑在此案係不起作用，因為並沒有明確提到直徑及/或所有在實施例中提到的粒子直徑係小於 1 μm ，就最佳情況而言。

WO 03/078734 揭示了用於表面處理(尤其用於塗覆紙材)的組成物，該組成物含有一個由(譬如)沈澱碳酸鈣所構成的奈米粒子部分和一個包含片晶狀顏料粒子(包括滑石或塑膠顏料粒子)及至少一黏合劑的載體部分。然而，該奈米粒子並不包覆載體。藉由將片晶狀微米粒子目標化排列在紙材表面上，孔洞被封閉而奈米粒子無法再滲透。描述了片晶狀微米粒子如何因分離而遷移至紙材表面且藉此封閉纖維之間的孔洞，於是阻止了奈米粒子滲入表面內。於是奈米粒子與微米粒子的目標化分離是目的。微米粒子從奈米粒子離析並位於塗層底部，而奈米粒子則位於塗層上部。黏合劑(較佳為聚合物乳膠黏合劑)係致使塗層於紙材上乾燥時在個別粒子之間以及位於塗層上部與底部的兩粒子部分之間形成鍵結。在此時點，所欲的分離作用早已發生。

US 2005/0287313 係關於可熔印刷媒體標的，其係以基材與位於基材上的吸墨層為基礎。該吸墨層包含複數個

空心球體，譬如聚苯乙烯空心球體，其具有基本上可為 0.3 至 10 μm 的相同直徑。該層亦包括將空心球體黏在一起的黏合劑，例如聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮及類似物。該空心球體亦可部分地被微孔及/或中孔無機粒子（例如碳酸鈣或滑石）以及非為空心並具有 0.2 至 5 μm 直徑的聚合物粒子取代。US 2005/0287313 於是描述了同時並存且藉由依熔化過程要求選定之黏合劑固定而固持在一起的微米粒子混合物。其為一類由某些含胺基陽離子性聚合物與共聚物構成並提供以確保染料基墨水與吸墨層之間更好的化學交互作用的浸蝕液。至於層內不同組分的結合並不起作用。分離問題並未被提及。

WO 2006/016036 係尤其關於一種在黏合劑的存在下於水中研磨礦物材料的方法以及所得懸浮液及其用於塗佈調配物的用途。可在黏合劑的存在下研磨的眾多材料—例如滑石—係於發明說明與申請專利範圍中被提及。然而，實施例僅使用碳酸鈣。在所有實施例中皆無揭示，舉例來說，兩種化學上不同的材料在黏合劑的存在下研磨。而且，並沒有提到藉由此研磨方法形成奈米粒子或製造奈米複合物的事實。該黏合劑並非用於製造複合物，而是作為更精細研磨的助磨劑，但顏料懸浮液內粒子的平均直徑可能高達 30 μm 。該用於研磨的黏合劑可以苯乙烯-丙烯酸或苯乙烯-丁二烯為主，亦即，該等係熟習本領域技術人士極為熟悉的黏合劑，例如該等用於塗覆紙材或作為壁面塗料黏合劑者。於是，WO 2006/016036 所描述的方法必須包括生成基

本上為微米等級粒子的研磨步驟且該方法並沒有說明容許形成基本上抗分離複合物的黏合劑。

DE 10 2006 026 965 係描述一種複合物，該複合物包含呈微米粒子形式的無機及/或有機顏料及/或填料，其表面係藉助黏合劑而至少部分地塗覆有奈米範圍碳酸鈣粒子；製造該樣複合物的方法；該複合物的水性漿料和該複合物用於造紙或用於塗料與塑料製造領域的用途以及該等黏合劑用於以奈米-碳酸鈣塗覆微米粒子的用途。並未提及使用白雲石粒子。

WO 2006/033952 係描述一種紙材與紙板所構成的材料，其包含一紙材或紙板的基材、一位於至少一基材表面上部的基底層、以及一位於基底層表面上部的頂面層，其中該頂面層係包含分散於一或多種黏合劑內的一或多種顏料，該基底層係包含具有低密度的熱塑性粒子，例如 Rohm and Haas 公司的 Ropaque® HP-1055 與 AF-1353 塑料粒子以及 Dow Chemical Company 公司的 HS 2000NA 與 HS 3000NA 塑料粒子，該等係分散於一或多種黏合劑內。該基底層為可壓縮的，減少了以膠版印刷印製之圖片的剝離色斑現象(back trap mottling)。顏料粒子（例如碳酸鈣）與塑料粒子於是係存在於個別的層內。

所有上述當前技術水平之組成物明確地將碳酸鈣描述為一組分。然而，碳酸鈣不耐酸且在酸的影響下分解，形成了二氧化碳及使用之對應酸的鈣鹽。許多(尤其是)紙材應用與製造過程（例如纖維漂白）係於至少呈弱酸性的環

境下進行，這麼一來在該類程序步驟中碳酸鈣對酸的敏感度可能代表著值得關注的課題。舉例來說，水的硬度於是可能大為增加，繼而在稍後的製紙過程中可能導致沈積物。酸性食物（例如水果，譬如檸檬）亦有可能接觸到包裝紙，這可能導致非所欲的鈣鹽沈澱在食物上。此外，以上述對酸敏感的材料過濾液態酸性食物與飲料（例如醋）是不可行的。

【發明內容】

本發明的目的於是係提供另外的顏料及/或填料複合物及其所構成的水性漿料與濾層，該等一方面具有極佳的光學特性，譬如關於不透明性、白度與明亮度或印刷特性，同時在該等所接觸的加工條件下不發生或基本上不發生分離現象，並且在相較於含有具高含量碳酸鈣的材料（例如大理石、石灰岩、白堊及沈澱碳酸鈣）之複合物之下具有經增進之酸安定性。

該等應至少於具有 $pK_a > 4$ 之弱酸（例如醋酸）中是安定，亦應於含有起酸性反應的物質（例如酚系或酚-甲醛或尿素-甲醛樹脂）的介質中至少短暫安定一段時間，而且在交聯期間（亦即化學反應，譬如持續介於 1 至 60 min. 的縮合反應/交聯反應）產生酸作為反應產物的物質（例如含矽聚合物）應無顯著損害。尤其，縮合聚合作用可產生，譬如，醋酸作為縮合產物。

本發明的又一目的係提供一種助濾劑，其可用於微酸性液體，其係呈單一濾層形式或塗覆於纖維中及/或上方作

為支撐實際纖維材料的助濾劑。該目標一方面係避免損壞欲過濾液體，另一方面係容許快速、有效的過濾。

本發明的另一目的係提供用於製造該樣複合物的方法、根據本發明之該等複合物在造紙與加工（譬如塗佈）上的用途。

此外，本發明的目的係本發明複合物在製造塗料或塑料、於密封物質上的用途以及某些黏合劑尤其適用於製造包含顏料及/或填料微米粒子與白雲石奈米粒子之本發明複合物的用途。

申請專利範圍獨立項中所定義的特徵係用於達成該等目的。

本發明的有利態樣係衍生自申請專利範圍附屬項以及下列發明說明。

【實施方式】

本發明的目的係藉由一種複合物達成，該複合物係包含至少部分地塗覆有白雲石組成物之無機及/或有機顏料及/或填料粒子、以及黏合劑。

該黏合劑係由共聚物構成，該共聚物包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體。

本發明黏合劑尤其具有用於結合微米粒子與奈米-白雲石組成物之良好的黏合劑特性。所使用的大部分奈米-白雲石組成物係永久結合至微米粒子表面，這使得使用複合物時的開放結構成為可能且於是使堆積密度減少及/或孔洞體

積增加成為可能。

根據本發明，顏料及/或填料粒子的球體等效直徑係主要為微米等級，而白雲石粒子的球體等效直徑則主要為奈米範圍。

在本發明範疇內將奈米範圍粒子定義為具有小於或等於 200 nm 之次微米等級球體等效直徑的粒子。

微米等級粒子係根據本發明定義為具有大於 0.2 μm 至多至微米範圍，約 0.3 至 100 μm ，尤其約 1 至約 25 μm 之次微米範圍球體等效直徑的粒子。

所謂的球體等效直徑是一種衡量不規則狀粒子尺寸的方式。其係由比對不規則狀粒子的特性與規則狀粒子（譬如球體）的特性來計算。視所選擇用於比對的特性而定，對不同等效直徑之間做出區別。在現今情況中，等效直徑係以受調查粒子的沉降特性作考量。

沉降作用且於是粒子的等效直徑及其分佈係使用沉降方法，亦即重量分析領域中的沉降分析，使用購自美國 Micromeritics 公司的 Sedigraph 5100 為本發明測定。熟習本領域技術之人士係熟悉使用遍及全世界供測定填料與顏料細度的方法與裝置。該等的測量係於 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中進行。樣本係使用高速攪拌器及超音波分散。

在一較佳態樣中，顏料微米粒子及/或填料微米粒子為無機粒子，譬如滑石、雲母或其混合物。白雲石不適宜作為根據本發明之微米粒子。適宜的滑石品質係由 MONDO Minerals 所發行，舉例來說。亦可使用雲母，例如，舉例

來說，可購自奧地利 Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH 公司的雲母。

該顏料及/或填料粒子較佳具有基本上呈球體的結構，尤其是空心球體、空心半球體或是片晶狀結構，其中「半球體」結構係理解為指的是任何衍生自空心球體、具有未封閉表面的結構。片晶狀與空心半球體微米顏料及/或微米填料已被證實係尤其有利的，因為該等的形狀所致故其具有良好托色性。片晶狀粒子在本案係理解為其中長度對寬度及/或高度的比例 >1 的粒子。

無機微米粒子顏料及/或填料係較佳為片晶狀。

然而，本發明的顏料及/或填料粒子亦可為——譬如——以聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯或其混合物為主的有機粒子。可使用於本發明的有機顏料及/或填料包括該等由 Rohm & Haas，舉例來說，以品牌名 Ropaque，譬如 Ropaque® HP-1055 或 Ropaque® AF-1353 所發行者。複合物內之有機微米粒子的優點係尤其源自於有機材料相較於無機礦物物質的不同物理特性，例如密度、導電性及色彩。

在一較佳態樣中，有機顏料粒子及/或填料粒子具有基本上呈球體的結構，較佳呈空心球體或空心半球體結構。就空心球體粒子而言，該等空心球體粒子亦可含有液體，譬如水，該液體可在使用於本發明期間及/或之後於任何外加物理步驟(例如乾燥)中從空心球體移除。空心球體的優點是尤其在相較於實心球體之下具有較低的比重。任何由

此製造的物體(例如紙或塑料)因此亦較輕，其可為運輸時的優點，舉例來說。由於封閉空心球體或開放空心半球體的緣故，結果光散射量增多，這尤其造成不透明度的增加。再者，封閉空心球體(譬如填有空氣)係具有隔熱效應。此可為供內外牆面塗料與大樓塗層使用時的優點。在一較佳態樣中，顏料及/或填料粒子的等效直徑係基本上在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上至約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍，譬如，從約 0.3 至約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，較佳在從約 0.3 至約 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，更佳在從約 0.3 至約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，甚至更佳在從約 0.3 至約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，最佳在從約 0.3 至約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，尤其在從約 0.3 至約 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍。

有機顏料及/或填料粒子的等效直徑係較佳在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上至 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，較佳在約 0.3 至約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，較佳在約 0.4 至約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍，更佳在約 0.7 至約 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍且最佳在約 0.9 至約 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍。

以聚苯乙烯為主，譬如呈聚苯乙烯空心球體形式、具有約 0.3 至約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳約 0.4 至約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ，譬如約 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ ，尤其較佳約 0.9 至約 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ ，譬如 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之球體等效直徑的有機顏料及/或填料粒子在本發明係尤其有利。

以滑石為主的無機顏料及/或填料粒子，其中約 95 至 $98\text{ wt}\%$ ，譬如， $96\text{ wt}\%$ 滑石粒子係具有 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 之球體等效直徑，約 79 至 $82\text{ wt}\%$ ，譬如 $80\text{ wt}\%$ 係具有 $<5\text{ }\mu\text{m}$ 之球體等效直徑且約 43 至 $46\text{ wt}\%$ ，譬如 $45\text{ wt}\%$ 係具有小於 $2\text{ }\mu\text{m}$

之球體等效直徑者也亦是有利的。

根據本發明之白雲石係意指白雲岩。白雲岩是一種主要由白雲石礦構成的特殊碳酸鹽岩，亦即具有 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (" $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ")之化學組成的碳酸鈣-鎂-礦物。白雲石礦含有至少 30 wt% MgCO_3 ，較佳大於 35 wt%、大於 40 wt%，理想地 45 至 46 wt% MgCO_3 。

相較於主要由碳酸鈣 CaCO_3 構成的石灰岩，白雲岩較硬且較脆並具有較高的密度。該等可從以冷的酸處理時，白雲石幾乎沒有反應，而石灰岩會冒泡分解（形成 CO_2 ）來做區別。

根據本發明尤其較佳的是應用於塗佈的奈米白雲石係使用含有至少 50 wt%、較佳大於 75 wt%白雲石礦、更佳大於 90 wt%、尤其較佳大於 98 wt%白雲石礦的經研磨之天然白雲岩。

尤其適用於本發明的白雲石係於，舉例來說，歐洲（譬如挪威）、或南美找到。尤其較佳使用來自挪威西南（來自卑爾根(Bergen)附近區域)的白雲石。

在一特定態樣中，約 90%至 100%、較佳 92%至 99%、更佳 94%至 98%、尤其較佳 96%至 98%，譬如 $97 \pm 0.5\%$ 的白雲石粒子（以白雲石粒子數量 N 計）係具有小於 200 nm、較佳小於 150 nm、甚至更佳小於 100 nm 之球體等效直徑。直徑係較佳介於 20 至 200 nm、50 至 180 nm 或 70 至 150 nm。

粒子尺寸分佈係藉由上述沈降方法使用購自美國

Micromeritics 公司的 Sedigraph 5100 裝置測量並使用 X-Y 繪圖機印成通量總和曲線，其中 X 軸代表以對應球體等效直徑表示的粒子直徑且 Y 軸代表以重量百分比計的對應粒子含量（參閱，舉例來說 P. Belger, Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII FATIPEC Congress, Lugano, September 23-28, 1984）。

奈米粒子的粒子計數百分比 N%係由使用下列方法所獲得的測量結果計算：

數值係取自 Sedigraph 曲線。0 與 0.2 μm 的差距產生 0.1 μm 的數值(100 nm)，0.2 與 0.4 μm 的差距產生 0.3 μm 的數值(300 nm)等等。將差距總和標準化至 100 mg，各範圍的數量以此計算。在計算時，假設粒子為球體狀且平均差距範圍具有直徑 d。此係用於計算粒子體積 V

$$V = 0.5236 d^3$$

以及隨後的粒子重量 W（除以比重；就白雲石而言，比重相當於 2.9 g/cm^3 ）

$$W = V/2.9$$

藉由除以粒子重量，粒子數目可由個別部分的重量計算，然後用來計算分佈百分比 N%。

假使欲使用的白雲石尚未具備所欲或所需的細度（亦即粒子尺寸），則可於一或多個濕式或乾式研磨步驟，較佳於數個研磨步驟，譬如，兩個乾式及/或濕式步驟，較佳於水性研磨步驟中研磨白雲石，以生成對應球體等效直徑。

研磨可藉由熟習本領域技術人士所熟知用於研磨白雲石的任一習知研磨設備進行。習用球磨機、噴氣板軋機(jet plate mills)或磨碎機(attritor mills)係尤其適用於乾式研磨。該類研磨機之組合或一或多個該類研磨機連同渦旋機(cyclones)與篩網之組合亦非常適宜。尤其是例如該等由Dynomill公司所發行的習用磨碎機係適用於濕式研磨。

在乾式研磨的情況中，較佳使用球磨機且較佳使用具有 0.5 至 10 cm 直徑的鐵及/或磁土珠(porcelain bead)作為研磨介質，尤其較佳使用具有 2.5 cm 直徑的鐵-粉碎圓柱棒(iron-cylpebs)。濕式研磨係較佳於磨碎機(例如Dynomill)中使用由玻璃、磁土、及/或金屬製成的研磨球進行；然而，較佳地使用由譬如矽酸鋁、二氧化鋁及/或二氧化鋁礦(baddeleite)製成、具有 0.2 至 5 mm、較佳 0.2 至 2 mm、亦可 0.5 至 5 mm，譬如 0.5 至 2 mm 之直徑的研磨球。亦可使用具有 0.1 至 2 mm 之等效球體直徑的石英砂。

奈米等級白雲石粒子係較佳由濕式研磨製造及/或呈現所欲的等效直徑，尤其是該材料為天然白雲石時。

乾式與濕式研磨步驟可相繼進行，但接著最後的研磨步驟係較佳為濕式研磨。

該天然研磨白雲石可在一或多種助磨劑及/或分散劑的存在下、以譬如較佳具有大於 10 wt%固體含量，譬如 15 至 30 wt%，大於 30 wt%，較佳大於 50 wt%，譬如具有 65 至 68 wt%固體含量，亦可大於 70 wt%，譬如具有 72 至 80

wt%固體含量的水性漿料形式分散及/或研磨。

若無助磨劑及/或分散劑，白雲石可能較佳於至多 30 wt%，譬如 15 至 30 wt%固體含量之下分散及/或研磨。在大於 30 wt%之固體含量時，可能較佳的是在助磨劑及/或分散劑的存在下進行分散及/或研磨。

具有小於或等於 60 wt%（舉例來說）之低固體含量的白雲石漿料可較佳以物理方式濃縮，譬如藉由壓濾及/或離心及/或熱並使用一或多種分散劑。機械/熱濃縮步驟的組合係尤其較佳的。濃縮步驟後的最終濃度係較佳大於 60 wt%固體含量，尤其較佳介於 60 wt%與 78 wt%之間，譬如 66 ± 2 wt%。

舉例來說，陰離子性助磨劑及/或分散劑可用作為助磨劑及/或分散劑，其較佳選自於包含以譬如丙烯酸、甲基丙烯酸、蘋果酸、延胡索酸或衣康酸、丙烯醯胺或其混合物為主的聚羧酸鹽之均-或共聚物之群組。丙烯酸均聚物或共聚物，例如該等可購自路德維希市(Ludwigshafen)的 BASF 公司、英國 Allied Colloids 公司或法國 COATEX 公司者係尤其較佳的。該類產物的分子量 M_w 亦較佳介於 2000 至 150000 g/mol；15000 至 50000 g/mol 之 M_w ，譬如 35000 至 45000 g/mol 係尤其較佳。助磨劑及/或分散劑的分子量係經挑選俾使其作用為離型劑(parting agent)而非作為黏合劑。該聚合物及/或共聚物可以單價及/或多價陽離子中和或者該等可具有游離酸基團。適宜的單價陽離子包括，舉例來說，鈉、鋰、鉀及/或銨。適宜的多價陽離子包括，舉

例來說，二價陽離子，例如鈣、鎂、鋇；或三價陽離子，例如鋁。鈉與鎂係尤其較佳的。諸如聚磷酸鈉或檸檬酸鈉之助磨劑及/或分散劑亦可單獨使用或以和其他者之組合使用而獲益。

尤其在乾式研磨中，所使用的研磨劑及/或分散劑亦可選自於包含下列之群組：二元醇、聚二元醇（譬如聚乙二醇）、氧化乙烯-氧化丙烯-氧化乙烯嵌段共聚物或烷醇胺（譬如三乙醇胺與三異丙醇胺）或該等的混合物。

該分散劑及/或助磨劑可以約 0.01 wt%至 5 wt%（以複合物的總乾燥重量計）的份量，譬如於乾式研磨中以約 0.01 至 0.5 wt%、較佳 0.03 至 0.3 wt%的份量，尤其較佳以 0.2 至 1 mg/m² 奈米粒子表面積的份量，譬如以 0.3 至 0.7 mg/m² 奈米粒子表面積的份量使用。

在濕式研磨中，分散劑及/或助磨劑係有利地以約 0.05 至 2.0 wt%的份量，較佳以 0.3 至 1.5 wt%，譬如 1 wt%的份量，亦可以約 0.5 至 0.95 wt%的份量存在。

助磨劑及/或分散劑係藉由減少漿料黏度且藉此增加欲研磨粒子與研磨珠的移動性與自由路徑長度而輔助白雲石粒子的研磨向下至奈米範圍。這在後續形成複合物時亦尤其有利。

濕式研磨時的漿料黏度係較佳少於 2500 mPa·s，更佳少於 1500 mPa·s，尤其少於 1000 mPa·s，或更佳的是，少於 500 mPa·s 且尤其較佳介於 50 至 500 mPa·s，譬如 50 至 250 mPa·s，其係以習用 Brookfield 黏度計，譬如帶有 3 或

4 號圓盤轉針與 100 rpm 的 EV-2+型進行測量。

亦可能在研磨及/或分散期間單獨或合併使用除了助磨劑及/或分散劑以外的其他單體性或聚合性添加劑，譬如乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)或其鹽。丙烯酸單體在共聚物內對乙烯單體的比例係較佳為 1:4 至 1:50，尤其較佳 1:4 至 1:10 且尤其為 1:5。較佳的 EAAs 及/或其鹽係該等呈未中和形式時於 200、170 與 140 °C 分別具有 3000 至 25000 mPa·s、15000 至 100000 mPa·s 與 50000 至 400000 mPa·s 之熔體黏度，較佳於 200、170 與 140 °C 分別具有 3000 至 7000 mPa·s、15000 至 20000 mPa·s 與 50000 至 100000 mPa·s 之熔體黏度，且尤其於 200、170 與 140 °C 分別具有 15000 至 25000 mPa·s、50000 至 100000 mPa·s 與 300000 至 400000 mPa·s 之熔體黏度者。

於 200 °C 具有 24300 mPa·s、於 170 °C 具有 88300 mPa·s 且於 140 °C 具有 367000 mPa·s 之熔體黏度的 EAA 共聚物係尤其較佳的。

市面上可購得的極為適宜且較佳具有 20 mol%之丙烯酸含量的 EAAs 係，舉例來說，由德國 BASF 與美國 Dow 發行。

使用 EAA 共聚物或其鹽係造成基材——譬如經塗佈紙材——的孔洞及/或複合物本身的孔洞具部分至完全的避水性，所以減少、控制及/或預防了該紙材及/或塗層及/或複合物的開放孔洞被水弄濕。

假使使用 EAA 鹽，該鹽係部分地或完全地被下列中

和：譬如較佳選自於包含 2-胺基-2-甲基-1-丙醇、3-胺基-1-丙醇、2-[雙(2-羥基乙基)胺基]乙醇之群組的胺類及/或鹼金屬離子，例如鉀、鋰及/或鈉或其混合物，較佳為鈉。舉例來說，至少 70 mol%或至少 95 mol%的羧酸基團被中和。

EAA 及其鹽可以 0.01 wt%至 10 wt% (以複合物的總乾燥重量計) 的份量，較佳 0.05 wt%至 5 wt%，更佳 0.1 至 2 wt%，譬如以 1 wt%的份量使用。

本發明的複合物較佳含有，以複合物的總乾燥重量計為 5 至 95 wt%，更佳 20 至 80 wt%，甚至更佳 25 至 75 wt% 的顏料粒子及/或填料粒子。本發明的複合物較佳含有(以複合物的總乾燥重量計)為 95 至 5 wt%，較佳 80 至 20 wt%，更佳 75 至 25 wt% 的白雲石粒子。

該顏料粒子及/或填料粒子與奈米-白雲石以乾燥重量計係較佳以 1：20 至 20：1 的比例，尤其以 1：4 至 4：1 的比例，更佳以 1：3 至 3：1 或 1：2 至 2：1 的比例或亦以 1：1 的比例使用。無機及/或有機顏料及/或填料粒子對奈米-白雲石的重量比例係尤其最佳為 3：1 或 1：3。

用於本發明複合物的黏合劑係由共聚物構成，該共聚物係包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體。

該黏合劑係有助於奈米粒子黏附至微米粒子表面。

較佳為飽和或不飽和、分枝或未分枝的 C_2 - C_{10} 二羧酸，較佳 C_3 - C_9 二羧酸、 C_4 - C_8 二羧酸、 C_5 - C_7 二羧酸，尤其己二酸係用作為二羧酸單體。

直鏈與支鏈之經取代與未經取代的二胺與三胺係尤其適宜作為黏合劑聚合物的第二單體，尤其是 N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺。較佳使用的二烷醇胺與三烷醇胺係包括，舉例來說，二乙醇胺、N-烷基二烷醇胺，例如 N-甲基-與 N-乙基二乙醇胺及三乙醇胺。

為控制並調節分子量（亦即鏈長度），可於聚縮合期間使用一或多種單價胺，例如單烷醇胺。較佳使用單乙醇胺。

在本發明範疇以內的一較佳態樣中，亦和表氯醇交聯的共聚物係用作為黏合劑。

在本發明一尤其較佳的具體實例中，己二酸連同 N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺與表氯醇所構成的共聚物係用作為黏合劑。

該黏合劑亦可含有其他用於共聚合作用的輔助劑或其他習用輔助劑及添加劑，譬如異氰酸酯。

以複合物的總乾燥重量計，黏合劑係有利地以約 0.1 至約 10 wt%，較佳約 0.3 至約 5 wt%，尤其較佳約 0.5 至約 3 wt% 的份量存在。

相較於含有具高含量碳酸鈣的材料（例如大理石、石灰岩、與白堊）之習知複合物，本發明的複合物係具有經顯著增進之酸安定性。

根據本發明之複合物係具有於具 $pK_a > 4$ 之弱酸（例如醋酸）中極高的酸安定性，該複合物於 23 °C、具有 $pK_a > 4$ 之 2.5 莫耳濃度的酸中儲存 1 小時後，至少 50 wt%、較

佳至少 60 wt%、更佳至少 70 wt%、亦可大於 75 wt%以及儲存 12 小時後，至少 30 wt%、較佳至少 40 wt%、更佳至少 45 wt%、亦可大於 50 wt% 的白雲石組分仍存在。

本發明的另一態樣是製造本發明複合物的方法，其中顏料微米粒子及/或填料微米粒子、奈米-白雲石組成物、及黏合劑被提供並混合。黏合劑於此係加至顏料及/或填料粒子抑或加至白雲石組成物且所得混合物係和分別的第二組分合併並均質化。

在另外的態樣中，顏料粒子及/或填料粒子係首先和白雲石組成物混合且所得反應混合物係和黏合劑合併並均質化。

然而，亦可先提供黏合劑的水溶液或漿料，先將顏料微米粒子及/或填料微米粒子加至該水溶液或漿料且隨後添加奈米-白雲石組成物，或者先加入奈米-白雲石組成物且隨後添加顏料微米粒子及/或填料微米粒子，或者同時添加顏料微米粒子及/或填料微米粒子與奈米-白雲石組成物，然後均質化。

原則上，顏料微米粒子及/或填料微米粒子和奈米-白雲石組成物二者可以乾料或以水性漿料使用。然而，假使顏料及/或填料微米粒子與奈米-白雲石組成物以乾料使用，則必須先使用足夠的水，以生成水性漿料。

奈米-白雲石組成物係通常提供為水性漿料形式，而顏料微米粒子及/或填料微米粒子可以固體形式或以水性漿料形式使用。無機顏料及/或填料微米粒子通常較佳以固體形

式使用且有機顏料及/或填料微米粒子通常較佳使用水性漿料。

本案所使用的「固體」一詞不一定被理解為意指「乾燥」。「固體」一詞應僅用於描述所使用物質的濃稠度，其可具有相當多的水份含量。舉例來說，80 wt%無機顏料微米粒子及/或填料微米粒子和 20 wt%水的混合物仍可具有固體濃稠度。

黏合劑係較佳提供為水性漿料形式，尤其較佳為溶液。

為確保更良好的分散，一或多種分散劑亦可(譬如)以粉末或水溶液形式加至除了黏合劑溶液或漿料以外的各漿料或混合物。(多種)分散劑可舉例來說在添加黏合劑之後加至所得反應混合物或在添加黏合劑之前加至顏料及/或填料粒子或在添加白雲石組成物之前加至後續會添加黏合劑的組分或已拌入的組分。

有利的分散劑係包括，舉例來說，聚丙烯酸鹽(例如鈉鹽)、聚磷酸鈉或聚丙烯醛/丙烯酸共聚物。

此外，然而，亦可添加陽離子性及/或兩性聚合性分散劑，譬如，聚二烯丙基二甲基氯化銨(PolyDADMAC)或丙烯酸和陽離子性單體的共聚物或該類分散劑的混合物。該類產品係描述於，舉例來說，DE 40 18 162 且可，舉例來說，以 Prästol 商品名購自克雷費爾德市(Krefeld)的 Stockhausen GmbH 公司。

該等分散劑可另外以 0.01 wt%至 1 wt%(以複合物的總乾燥重量計)的份量，較佳以 0.1 wt%至 0.5 wt%，譬如

0.25 wt%的份量加至黏合劑。該等分散劑係輔助黏合劑吸附。

顏料及/或填料粒子的漿料及/或包括混摻物之白雲石組成物的混合與均質化以及黏合劑的攪拌可以 Pendraulik-型攪拌機較佳於室溫之下進行。

亦可能使用犁刀混合機(ploughshare mixer)來混合與均質化漿料，尤其是在顏料及/或填料粒子先和黏合劑合併的時候。犁刀混合機係根據以機械方式產生流化床的原理作用。犁頭刀片係靠近水平筒形捲筒的內壁旋轉並將混合物的組分送離產物床進入開放混合空間。即使在極短時間內處理極大批量，以機械方式產生的流化床亦確保徹底的混合效果。於乾燥運作時，切碎機及/或分散機係用於分散集塊(lump)。所用設備可購自德國帕德博恩市(Paderborn)的 Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH 公司。

假使直到顏料及/或填料粒子已以黏合劑預處理為止都還未添加白雲石組成物的漿料，此可舉例來說以管式混合裝置來完成，譬如藉由管式混合裝置藉助離心幫浦抽吸漿料並經由進料管將該預處理顏料及/或填料粒子的漿料連續引進管式混合裝置內。該類管式混合裝置可購自，舉例來說，德國巴登-符騰堡州(Ballrechten-Dottingen)的 Ystral GmbH 公司。

混合係於約 20 °C 至 25 °C 之室溫下進行。製造過程期間——譬如——由於分散過程期間的摩擦所造成的加熱作用不需被抵消。舉例來說，加工期間的溫度通常可為 20 °C

至 90 °C，較佳介於 20 °C 與 70 °C 之間。

亦可使用各式各樣混合系統的組合。

可將藉由本發明製造方法所獲得的複合物乾燥，俾使獲得如同固體的複合物，但該複合物亦可以漿料及以經乾燥複合物的復原水性漿料進一步加工，俾使不僅本發明複合物本身且其水性漿料亦構成本發明之一態樣。

本發明製造方法所獲得的複合物漿料的水份含量可藉由(譬如)熱(譬如以噴霧乾燥機或微波爐或於烘箱內)或機械方式(譬如藉由過濾)來減少，俾使獲得如同乾燥或濕潤固體，譬如呈濾塊形式的複合物。為獲得經乾燥複合物，該複合物係於一舉例來說一烘箱內以 105 °C 乾燥直到達到固定重量為止。

本發明的另外態樣係構成無論處於固體、濕潤或乾燥狀態或如同水性漿料之複合物的使用可能性。

於是，該複合物或其漿料的主要用途之一係其作為譬如用於紙材之填料或顏料及/或作為塗佈顏料的用途。

該複合物可用作為用於造紙或用於紙材加工，譬如用於塗佈紙材的填料或顏料。

在造紙時，該複合物係較佳以 0.5 至 50 wt% (以紙材總重量計)、較佳 1 至 30 wt% 的份量使用。在紙材加工，譬如用於塗佈紙材時，較佳係使用紙材每側 0.5 至 100 g/m²、較佳 2 至 50 g/m²、尤其較佳 5 至 25 g/m² 之份量的本發明複合物。

該複合物亦可用於多層塗佈系統，譬如用於預先塗佈

及/或中間塗佈及/或頂面塗佈及/或單一塗佈。假使複合物為預先塗佈及/或中間塗佈，則可使用熟習本領域技術之人士所熟知的習用顏料將另一塗層塗覆至該複合物。複合物可用於一或兩側上經塗佈的紙材，在該情況中，位於一或兩側上的一或多層塗層將含有該複合物。

一或兩側上經塗佈或未經塗佈的紙可為壓光紙及未壓光紙。

經由以複合物組成與尺寸有目標地挑選複合物，紙材及/或塗層的孔洞體積亦可藉由被複合物粒子覆蓋或不覆蓋而變動，譬如增大與受到控制。

本發明的複合物亦可和其他習用顏料及/或填料一起使用。

本發明的宗旨於是亦包括包含本發明之複合物或其漿料的填料或顏料。

本發明的另一態樣係用於塗料或塑料，譬如用以增加不透明度的用途。包含空心球體有機微米粒子的本案複合物亦尤其可引致隔熱效應的增加。

同樣地，本發明之複合物因其結構所致亦可用於減少眩光(sheen)。「眩光」一詞係理解為指的是當以極低角度觀看表面時所形成的光澤；此對觀看者而言通常極為難受。為了減少眩光，需要極為分散的散射，其可由本發明的複合物提供。

本發明之複合物亦可用於密封物質，譬如作為增稠劑或黏度控制劑。

由於無機微米顏料及/或微米填料（例如滑石及/或雲母）的片晶狀結構與白雲石的表面特性，本發明之複合物係使得，舉例來說，「片晶狀白雲石」之使用成為可能。

由於有機微米顏料及/或填料（例如聚苯乙烯空心珠）的空心球體結構與白雲石的表面特性，本發明之複合物亦使得，舉例來說，「輕量白雲石」用於塑料與塗料成為可能，其係有利於航空工程，舉例來說。

本發明的另一態樣係有關本發明之複合物或其漿料作為助濾劑的用途，該助濾劑係適用於和弱酸性液體一起使用、單獨作為濾層抑或位於天然及/或合成載體材料（例如棉纖維、纖維素纖維與聚醯胺纖維）內部或上方。由於複合物的多孔結構與低分離程度，此同時產生最佳化的液體傳輸及懸浮微粒物質的良好滯留力。

本發明之複合物作為助濾劑（亦用於弱酸性介質）的用途一方面係避免及/或減少因助濾劑材料的組分分解而對欲過濾液體造成過多損害，而且，另一方面係容許快速且有效的過濾。

本發明於是亦有關一種包含本發明之複合物或其漿料的助濾劑。

本發明的另一態樣係有關一種包含本發明之複合物的塗佈色料。

此類塗佈色料係較佳具有 25 至 75 wt% 固體，更佳 30 至 70 wt% 固體，尤其較佳 30 至 40 wt% 固體之固體含量。以塗佈色料總固體含量計的複合物份量可為 3 至 97 wt%，

較佳介於 10 與 90 wt% 之間。複合物份量係尤其較佳為 85 ± 10 wt%。

鑑於本發明黏合劑於本發明複合物中的優異結合特性，尤其是白雲石奈米粒子結合於微米粒子表面上之出乎意料良好的結合性，最終，本發明的另一態樣係涉及一種包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體的共聚物用於以包含奈米-白雲石（例如該等上文所說明者）之組成物至少部分地塗覆顏料及/或填料粒子的用途。己二酸連同 N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺與表氯醇的共聚物作為黏合劑的用途係尤其較佳的。

在本文所說明的圖式係當前技術水平之各種混合物與本發明複合物的掃描電子顯微圖片 (SEM)。該等混合物與本發明複合物係使用 Ultraturrax（轉子-定子混合器）於水中調成 20 wt% 濃度。將數滴（大約 100 mg）稀釋於 250 mL 蒸餾水中並以 0.2 μm 孔洞的濾膜過濾。以此方式在濾膜上獲得的製品係和金一起濺鍍並於各種放大倍數的 SEM 中評估。

下文所說明的圖式以及實施例與實驗係適用於例示本發明且不應以任何方式限制本發明。

實施例：

可根據本發明使用之奈米粒子的製造及說明

習知奈米-碳酸鈣組成物以及適用於本發明複合物的奈米-白雲石組成物的製造係說明於下。

在下文中，黏度測量是總是關於 Brookfield 黏度，其係以 EV-2+型 Brookfield 黏度計、3 號圓盤轉針於 100 rpm、室溫 ($20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) 測定，除非另有指明。

奈米-碳酸鈣組成物係使用具 $45\text{ }\mu\text{m}$ 之球體等效直徑的北挪威大理石連續研磨，藉由於直立式 1500 公升球磨碎機中使用總共 0.95 wt%(以奈米-碳酸鈣的總乾燥重量計)、Mw 約 6000 g/mol 之聚丙烯酸鈉/鎂作為分散劑/助磨劑，於 75 wt%-之固體含量下進行濕式研磨兩回，以生成下列尺寸分佈：

直徑 (nm)	以 N%表示之粒子數目 (N)	Wt%
<200	97.4	34.4
200-400	2.0	19.2
400-600	0.4	17.9
600-800	0.1	11.7
800-1000	< 0.1	6.5

所獲得漿料的 Brookfield 黏度為 285 mPa·s。

所使用之由矽酸鋁與二氧化鋁礦製成的研磨珠尺寸為 0.5 至 2 mm。

奈米-白雲石組成物 1

步驟 a)

將 100 kg 具有至多 10 cm 直徑的南挪威白雲岩以鏈碎機搗碎，無添加任何添加劑，俾使獲得具有 > 90 wt% 粒子部分介於 $45\text{ }\mu\text{m}$ 至 5 mm 的岩石級分。

鏈碎機後的過篩級分：	Wt%
> 5 mm	2
1 – 5 mm	20
500 μ m – 1 mm	21
45 – 500 μ m	48
< 45 μ m	9

45 – 500 μ m 級分具有下列礦物學組成(XRD)：

> 95 wt% 白雲石

約 1.5 wt% 石英

約 3 wt% 方解石

步驟 b)

得自鏈碎機的 25 kg 產物係藉由使用 1000 ppm 單丙二醇（以乾燥白雲石計）、使用“Hosokawa™ Ball Mill S.O. 80/32”（由 HOSOKAWA™公司發行）作為球磨機結合乾式研磨與分類而研磨及分類成 5 μ m ($\pm$ 0.3 μ m)之球體等效直徑。使用 100 kg 具有平均直徑 25 的 Iron-Cylpebs™作為研磨球。在研磨機出口係安裝有 Alpine Turboplex™ 100 ATP 型分類機（ALPINE™公司發行）。

步驟 c)

所獲得之具有 5 μ m ($\pm$ 0.3 μ m) 球體等效直徑的 10 kg 經乾磨白雲石中間物係於再循環水平式 2 公升球磨碎機 (Dynomill)中使用總共 1.4 wt%（以奈米白雲石的總乾燥重量計）、Mw 約 35000 至 40000 g/mol 之聚丙烯酸鈉作為分

散劑/助磨劑，於 65.6 wt%之固體含量下，以濕式研磨繼續研磨，以進一步生成下列尺寸分佈：

直徑 (nm)	以 N%表示之粒子數目 (N)	Wt%
<200	97.4	23.7
200-400	2.2	14.4
400-600	0.6	17.3
600-800	0.2	16.4
800-1000	< 0.1	12.1

所獲得漿料的 Brookfield 黏度為 325 mPa·s。

所使用之由矽酸鋁與二氧化鋁礦製成的研磨珠尺寸為 0.5 至 2 mm。

奈米-白雲石組成物 2

100 kg 南挪威白雲岩係如同上述步驟 a)與 b)般處理，以生成 5 μm ($\pm 0.3 \mu\text{m}$)之等效直徑。

所獲得之具有 5 μm ($\pm 0.3 \mu\text{m}$)球體等效直徑的 10 kg 經乾磨白雲石中間物係隨後於再循環水平式 2 公升球磨碎機 (Dynomill)中使用總共 1.60 wt% (以奈米白雲石的總乾燥重量計)、Mw 約 35000 至 40000 g/mol 之聚丙烯酸鈉作為分散劑/助磨劑，於 69.4 wt%之固體含量下濕式研磨繼續研磨，以生成下列尺寸分佈：

直徑 (nm)	以 N%表示之粒子數目 (N)	Wt%
<200	98.0	33.6
200-400	1.5	13.6

400-600	0.4	15.3
600-800	0.1	14.1
800-1000	< 0.1	10.2

製造後獲得的漿料的 Brookfield 黏度為 1460 mPa·s。

所使用之由矽酸鋁與二氧化鋁礦製成的研磨珠尺寸為 0.5 至 2 mm。

可根據本發明使用之微米粒子的說明

有機微米粒子 1：Ropaque® HP-1055 漿料 (Rohm & Haas)：

粒子尺寸：相當均一的 1.0 μm

粒子尺寸係以 SEM 測定。

固體含量：26.1 wt% (於烘箱內以 120 °C，2 小時測定)

有機微米粒子 2：Ropaque® AF-1353 漿料 (Rohm & Haas)：

粒子尺寸：1.3 至 1.4 μm

粒子尺寸係以 SEM 測定。

固體含量：29.0 wt% (於烘箱內以 120 °C，2 小時測定)

無機微米粒子 1：Finntalc C 10 漿料，水性漿料 (芬蘭 MONDO Minerals)：

粒子尺寸：95 wt% <10 μm

80 wt% <5 μm

45 wt% <2 μm

粒子尺寸係使用美國 Micromeritics 公司的 Sedigraph 5100 藉由沈降方法測定。

固體含量：61.5 wt%（於烘箱內以 120 °C，2 小時測定）

無機微米粒子 2：Finntalc P 05 粉末，芬蘭 MONDO Minerals

粒子尺寸：96 wt% <10 μm

79 wt% <5 μm

43 wt% <2 μm

粒子尺寸係使用美國 Micromeritics 公司的 Sedigraph 5100 藉由沈降方法測定。

濕度含量：< 0.5 wt%水（於烘箱內以 120 °C，2 小時測定）

可根據本發明使用之黏合劑的說明

黏合劑

己二酸連同 N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺與表氯醇之共聚物的 15 $\pm$ 0.5 wt%水溶液，其具有下列特性：

-氯總含量：約 1.5 wt%

-有機氯含量：<0.5 wt%

-Mw > 1000 g/mol

-水溶液的 Brookfield 黏度：80 mPa·s $\pm$ 30 mPa·s

-pH 3.0

該類產物可以熟習本領域技術之人士所熟知用於有機合成的方式由兩步驟合成製造。製造係藉由，舉例來說，

製造由二伸乙基三胺、單-乙醇胺與己二酸於蒸餾水之反應產物所構成的中間產物來進行。在第二反應中，使用硫酸與山梨酸鉀作為催化劑，所得中間物和表氯醇反應，以生成終產物，用水稀釋至 12 至 20 wt% 固體含量並用更多硫酸將 pH 調成 pH 3。該類共聚物係由德國 Lanxess 公司與義大利 Mare 公司，譬如以 Nadavin 為名，譬如 Nadavin DHN (15%) 販售。

實施例

1. 有機微米粒子與無機奈米粒子

比較實驗 1：有機粒子 1 與奈米-碳酸鈣組成物的混合物：

750 g 奈米-碳酸鈣組成物（以乾物質計）係於攪拌的同時和 250 g 有機微米粒子 1 的漿料（以乾物質計）於帶有直徑 3.5 cm 的齒狀圓盤作為攪拌器之 Pendraulik 攪拌機內以 7500 rpm 的攪拌速度、於 22 °C 之起始溫度攪拌 15 分鐘而混合。混合後的最終溫度為 45 °C。

所得混合物具有下列特性：

- 在 5 min/60 min/120 min 後測得的 Brookfield 黏度：
77/79/81 mPa·s

- pH 8.23

- 固體含量：52.22 wt%

第 1 圖清楚地顯示奈米-碳酸鈣係從有機微米粒子分離。只有一小部分的 75 wt% 奈米-碳酸鈣可在 SEM 中看到。

一個例示分離傾向並測定過濾速度的過濾測試係藉由

製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料（壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫）來進行。測量用以過濾 200 mL 的時間。當分離發生時，奈米-碳酸鈣首先通過孔洞，但經過一段時間，二次濾塊係形成在濾膜上並堵住孔洞。

過濾時間：>24 小時（實驗被中止）。10 小時後，仍有 90 mL 漿料待過濾。並無形成可滲透之二次過濾床。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離。

比較實驗 2：25 wt% 有機微米粒子 1 與 75 wt% 奈米-白雲石組成物 1 的混合物：

750 g 奈米-碳酸鈣組成物 1（以乾物質計）係於攪拌的同時和 250 g 有機微米粒子 1 的漿料（以乾物質計）於帶有直徑 3.5 cm 的齒狀圓盤作為攪拌器之 Pendraulik 攪拌機內以 7500 rpm 的攪拌速度、於 22 °C 之起始溫度攪拌 15 分鐘而混合。混合後的最終溫度為 41 °C。

所得混合物具有下列特性：

- 在 5 s/60 s/120 s 後測得的 Brookfield 黏度：
145/150/165 mPa·s

- pH 9.1

- 固體含量：47.6 wt%

第 2 圖清楚地顯示奈米-白雲石係從有機微米粒子分離出。只有一小部分的 75 wt% 奈米-白雲石可在 SEM 中看到。

一個例示分離傾向和二次濾層形成的過濾測試係藉由

製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料（壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫）來進行。測量用以過濾 200 mL 的時間。當分離發生時，奈米-白雲石首先通過孔洞，但經過一段時間，幾乎不能滲透的二次濾塊係形成在濾膜上並堵住孔洞。

過濾時間：14 小時。並無形成可滲透之二次過濾床。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離。

比較實驗 3：25 wt% 有機微米粒子 1 與 75 wt% 奈米-碳酸鈣組成物及黏合劑的複合物：

將 2100 g 奈米-碳酸鈣組成物置於 Pendraulik 內並將 1944.4 g 有機微米粒子 1 的漿料以 2 分鐘期間攪進該組成物內。用水將固體含量稀釋到 50 wt% 濃度；將 272.7 g 如同水溶液、具 15.4 wt% 固體含量的黏合劑以另一 2 分鐘期間攪進該混合物內，並用水稀釋至 35 wt% 固體含量。將所得反應混合物剪切 15 分鐘，藉以在過一半剪切時間之後，用 10 wt% NaOH 將 pH 調成 9 並用 0.525 wt%（以 42 wt% 活性水溶液的總固體含量計）的聚丙烯酸鈉鹽（ M_w : 約 4000 g/mol；pH 8.5）分散。該 Pendraulik 攪拌機係配有具有 3.5 cm 直徑的齒狀圓盤且攪拌速度為 7500 rpm。起始溫度為 21 °C 且 15 分鐘剪切時間後的最終溫度為 38 °C。

所得複合物漿料具有下列特性：

- 在 5 min/60 min/120 min 後測得的 Brookfield 黏度：
610/580/583 mPa·s

-pH 9.04

-固體含量：35.1 wt%

第 3 圖清楚地顯示奈米-碳酸鈣並未從有機微米粒子分離且係位於有機微米粒子的表面上。極易看出實驗 3 中的孔洞體積相較於實驗 1 的孔洞體積已有顯著增大。

一個例示分離傾向的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt% 固體含量之共同研磨混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料（壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫）來進行。測量過濾 200 mL 所需的時間。當分離發生時，奈米-碳酸鈣首先通過孔洞，但經過一段時間，二次濾塊係形成在濾膜上並堵住孔洞。

過濾時間：1.5 小時。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離明顯減少了。幾乎沒有奈米-碳酸鈣二次濾塊形成在濾膜上並堵住孔洞。由於複合物的開放結構所致，相較於實驗 1，過濾時間非常地短。

在弱酸性介質中的酸安定性：

將 3 個 4 g 樣本（各以複合物的乾物質計，相當於以乾物質計的 3 g 奈米-碳酸鈣）各自儲存於 23 °C、100 ml 的 2.5 莫耳濃度醋酸內歷經下列時間。該等樣本開始自動冒泡、釋收 CO_2 。過濾後，使過濾殘渣於 105 °C 乾燥 3 h。

獲得下列結果：

樣本	過濾前的 儲存時間 [h]	複合物 重量 [g]	CaCO ₃ 重量	佔 CaCO ₃ 起 始重量之 % CaCO ₃
1	1	1.09	0.095	3.2
2	12	1.03	0.03	1.0
3	80	1.00	< 0.01	< 0.1

相同種類的濾膜係用於分離測試。

此實驗清楚地顯示奈米-碳酸鈣複合物不耐酸。

實驗 4：25 wt%有機微米粒子 1 與 75 wt%奈米-白雲石
組成物 1 及黏合劑的複合物：

將 700 g 奈米-白雲石組成物 1 置於 Pendraulik 內並將 566.9 g 有機微米粒子 1 的漿料以 2 分鐘期間攪進該組成物內。用水將固體含量稀釋到 50 wt%濃度；將 79.5 g 如同水溶液、具 15.4 wt%固體含量的黏合劑以另一 2 分鐘期間攪進該混合物內，並用水稀釋至 35 wt%固體含量。將所得反應混合物剪切 15 分鐘，藉以在過一半剪切時間之後，用 10 wt% NaOH 將 pH 調成 9 並用 0.1 wt%（以 42 wt%活性水溶液的總固體含量計）的聚丙烯酸鈉鹽（Mw：約 4000 g/mol；pH 8.5）分散。該 Pendraulik 攪拌機係配有具有 8 cm 直徑的齒狀圓盤且攪拌速度為 7500 rpm。起始溫度為 21 °C 且 15 分鐘剪切時間後的最終溫度為 39 °C。

所得複合物漿料具有下列特性：

- 在 5 s/60 s/120 s 後測得的 Brookfield 黏度：
838/810/805 mPa·s

-pH 8.9

-固體含量：36.5 wt%

第 4 圖清楚地顯示奈米-白雲石並未從有機微米粒子分離且係位於有機微米粒子的表面上。

一個例示分離傾向的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料(壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫)來進行。測量過濾 200 mL 所需的時間。

過濾時間：0.5 小時。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離甚至低於使用奈米-碳酸鈣。幾乎沒有奈米-白雲石形成在濾膜上並堵住孔洞。由於複合物的開放結構所致，相較於實驗 1、2 與 3，過濾時間非常地短。

在弱酸性介質中的酸安定性：

將 3 個 4 g 樣本（各以複合物的乾物質計，相當於以乾物質計的 3 g 奈米-白雲石）各自儲存於 23 °C、100 ml 的 2.5 莫耳濃度醋酸內歷經下列時間。該等樣本並無自動釋收 CO₂ 且無自動冒泡。過濾後，使過濾殘渣於 105 °C 乾燥 3 h。

獲得下列結果：

樣本	過濾前的 儲存時間 [h]	複合物重 量 [g]	白雲石 重量	佔起始白雲 石重量之 % 白雲石
1	1	3.10	2.10	70.1

2	12	2.29	1.2	43.0
			9	
3	80	1.25	< 0.25	< 8.3

相同種類的濾膜係用於分離測試。

此實驗清楚地顯示連同有機微米顏料的奈米-白雲石複合物係具有極高的耐酸性且即使在酸性介質中歷經數日之長儲存時間後仍具有比相仿之奈米-碳酸鈣複合物明顯較高的安定性。

實驗 5：25 wt%有機微米粒子 2 與 75 wt%奈米-白雲石組成物 1、黏合劑與 乙烯-丙烯酸-共聚物(EAA)的複合物：

將 350 g 奈米-白雲石組成物 1 與 264.1 g 有機微米粒子 2 的漿料於具有 3 cm 直徑齒狀圓盤的 Pendraulik LD 50 型攪拌器內攪拌 2 分鐘。用水將固體含量稀釋到 50 wt%濃度；將 40.8 g 如同水溶液、具 15.4 wt%固體含量的黏合劑以另一 2 分鐘期間攪進該混合物內，並用水稀釋至 35 wt%固體含量。以攪拌速度為 2800 rpm 的 Pendraulik 攪拌器將所得反應混合物剪切 15 分鐘，藉以在過一半剪切時間之後，用 1.9 g 的 10 wt% NaOH 將 pH 調成 9 並用 0.1 wt%（以 42 wt%活性水溶液的總固體含量計）的聚丙烯酸鈉鹽（Mw：約 4000 g/mol；pH 8.5）分散。之後，於相同攪拌條件之下引進 2 wt% 乙烯-丙烯酸聚合物鈉鹽溶液（市購產品 Primacor 5980i 的 Na 鹽；11.75 %）並均質化 10 分鐘。起始溫度為 21 °C 且 15 分鐘剪切時間後的最終溫度為 41 °C。

所得複合物漿料具有下列特性：

- 在 5 s/60 s/120 s 後測得的 Brookfield 黏度：
244/230/231 mPa·s

-pH 9.34

-固體含量：34.2 wt%

第 5 圖清楚地顯示奈米-白雲石並未從有機微米粒子分離且係位於有機微米粒子的表面上。

一個例示分離傾向的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料(壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫)來進行。測量過濾 200 mL 所需的時間。

過濾時間：2.5 小時。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離極少。僅有一小塊奈米-白雲石二次濾塊形成在濾膜上並堵住孔洞。由於複合物的開放結構所致，相較於實驗 1、2 與 4，過濾時間非常地短。

在弱酸性介質中的酸安定性：

將 3 個 4 g 樣本(各以複合物的乾物質計，相當於以乾物質計的 3 g 奈米-白雲石)各自儲存於 23 °C、100 ml 的 2.5 莫耳濃度醋酸內歷經下列時間。該等樣本並無自動釋收 CO₂ 且無自動冒泡。過濾後，使過濾殘渣於 105 °C 乾燥 3 h。

獲得下列結果：

樣本	過濾前的 儲存時間 [h]	複合物重 量[g]	白雲石 重量	佔起始白雲 石重量之% 白雲石
1	1	3.00	2.00	66.7
2	12	2.50	1.50	50.0
3	80	1.70	0.70	23.3

相同種類的濾膜係用於分離測試。

此實驗清楚地顯示連同有機微米顏料的奈米-白雲石複合物係具有極高的耐酸性且即使在酸性介質中歷經數日之長儲存時間後仍具有比相仿之奈米-碳酸鈣複合物明顯較高的安定性。

2. 無機微米粒子與無機奈米粒子

比較實驗 6：25 wt% 無機微米粒子 1 與 75 wt% 奈米-白雲石組成物 1 的混合物：

750 g 奈米-碳酸鈣組成物 1（以乾物質計）係於攪拌的同時和 250 g 無機微米粒子 1 的漿料（以乾物質計）於帶有直徑 3.5 cm 的齒狀圓盤作為攪拌器之 Pendraulik 攪拌機內以 7500 rpm 的攪拌速度、於 22 °C 之起始溫度攪拌 15 分鐘而混合。混合後的最終溫度為 48 °C。

所得混合物具有下列特性：

- 在 5 s/60 s/120 s 後測得的 Brookfield 黏度：
160/160/152 mPa·s
- pH 8.4
- 固體含量：64.4 wt%

第 6 圖清楚地顯示奈米-白雲石係從無機微米粒子分離。只有一小部分的 75 wt% 奈米-白雲石可在 SEM 中看到。

一個例示分離傾向及測定過濾速度的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料（壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫）來進行。測量用以過濾 200 mL 的時間。當分離發生時，奈米-白雲石首先通過孔洞，但經過一段時間，二次濾塊係形成在濾膜上並堵住孔洞。

過濾時間：> 20 小時（實驗被中止）。並無形成可滲透之二次過濾床。

該過濾時間清楚地顯示奈米粒子與微米粒子的分離。

實驗 7：25 wt% 無機微米粒子 2、75 wt% 奈米-白雲石組成物 2 及黏合劑的複合物：

將 800 g 無機微米粒子 2（以乾物質計）置於德國 Lödige、型號 M 5 R 的犁刀混合機內，在混合機運轉的同時將 106,7 g 黏合劑水溶液於 1 分鐘內加入，然後再均質化 10 分鐘。添加黏合劑之後，中間物的固體含量為 89 wt%。

將 800 g 奈米-白雲石組成物 2 置於具有 3 cm 直徑齒狀圓盤的 Pendraulik LD 50 型攪拌器內並與 85.5 g 水混合。在 2 min 的短暫均質化時間後，將具有 89 wt% 固體含量的 219.6 上述中間物加入並於 2800 rpm 之攪拌速度徹底混合 15 分鐘。然後加入 1.4 g 的 42 wt% 聚丙烯酸鈉鹽活性水溶液（Mw：約 4000 g/mol；pH 8.5）並再混合 5 min。

所得複合物漿料具有下列特性：

- 在 5 min/60 min/120 min 後測得的 Brookfield 黏度：
229/224/236 mPa·s
- pH 9.03
- 固體含量：66.6 wt%

第 7 圖清楚地顯示奈米-白雲石並未從無機微米粒子分離且係位於無機微米粒子的表面上。

一個例示分離傾向的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt% 固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料(壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫)來進行。測量過濾 200 mL 所需的時間。

過濾時間：2.5 小時。

僅有極少的分離。相較於比較實驗 6，過濾時間極短。

在弱酸性介質中的酸安定性：

將 3 個 4 g 樣本（各以複合物的乾物質計，相當於以乾物質計的 3 g 奈米-白雲石）各自儲存於 23 °C、100 ml 的 2.5 莫耳濃度醋酸內歷經下列時間。該等樣本並無自動釋收 CO₂ 且無自動冒泡。過濾後，使過濾殘渣於 105 °C 乾燥 3 h。

獲得下列結果：

樣本	過濾前的 儲存時間 [h]	複合物重 量[g]	白雲石 重量	佔起始白雲 石重量之 % 白雲石
1	1	3.30	2.30	76.7

2	12	2.65	1.65	55.0
3	80	1.77	0.77	25.7

相同種類的濾膜係用於分離測試。

此實驗清楚地顯示連同無機微米顏料的奈米-白雲石複合物係具有極高的耐酸性且即使在酸性介質中歷經數日之長儲存時間後仍具有比相仿之奈米-碳酸鈣複合物明顯較高的安定性。

3. 無機微米粒子/奈米-白雲石複合物與有機微米粒子/奈米-白雲石複合物的組合

實驗 8：50 wt%之實驗 4 複合物與 50 wt%之實驗 7 複合物的複合物：

將 145 g 得自實驗 4 的產物（固體含量：36.5 wt%）與 75 g 得自實驗 7 的產物（固體含量：66.6 wt%）混合在一起並於具有 3 cm 直徑齒狀圓盤的 Pendraulik LD 50 型攪拌器內均質化以 930 rpm 之攪拌速度 10 min。

所得複合物漿料具有下列特性：

-在 5 min/60 min/120 min 後測得的 Brookfield 黏度：
613/537/521 mPa·s

-pH 8.47

-固體含量：45.6 wt%

第 8 圖清楚地顯示奈米-白雲石係未從有機微米粒子分離，亦未從無機微米粒子分離且係位於無機與有機微米粒子的表面上。

一個例示分離傾向的過濾測試係藉由製備具 0.5 wt%

固體含量之奈米粒子/微米粒子混合物的 200 mL 漿料並使用孔洞直徑為 0.2 μm 的濾膜過濾該漿料(壓力：約 25 mbar，吸水幫浦；室溫)來進行。測量過濾 200 mL 所需的時間。

過濾時間：1.0 小時。

僅有極少的分離。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示有機微米粒子與奈米-碳酸鈣、不含黏合劑之混合物的 SEM。

圖 2 顯示有機微米粒子與奈米-白雲石、不含黏合劑之混合物的 SEM。

圖 3 顯示由有機微米粒子、奈米-碳酸鈣、以及黏合劑所構成的習知複合物的 SEM。

圖 4 顯示由有機微米粒子、奈米-白雲石、以及黏合劑所構成的本發明複合物的 SEM。

圖 5 顯示由有機微米粒子、奈米-白雲石、黏合劑、以及 EAA 共聚物所構成的本發明複合物的 SEM。

圖 6 顯示無機微米粒子與奈米-白雲石之混合物的 SEM。

圖 7 顯示由無機微米粒子、奈米-白雲石、以及黏合劑所構成的本發明複合物的 SEM。

圖 8 顯示本發明無機與本發明有機微米粒子/奈米-白雲石複合物之組合的 SEM。

【主要元件符號說明】

無

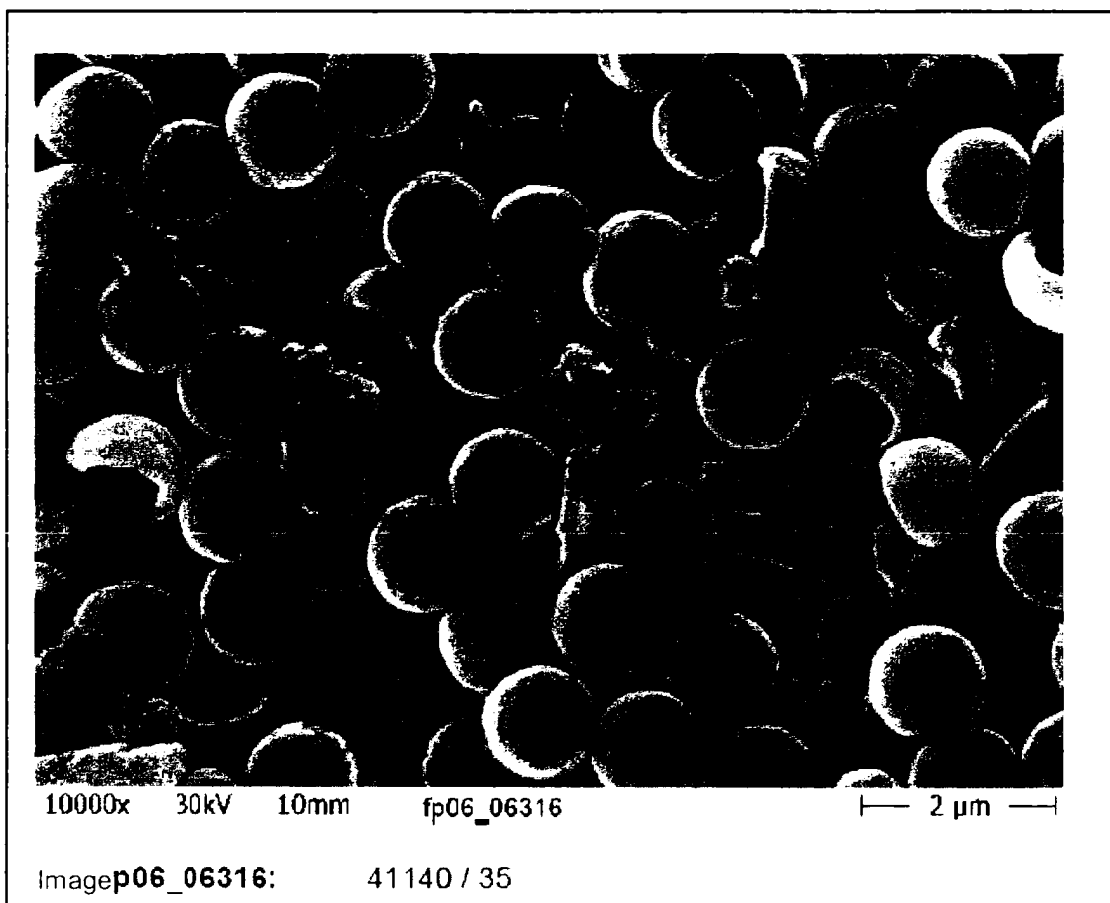
五、中文發明摘要：

本發明係有關複合物，該複合物包含呈微米粒子形式的無機及/或有機顏料及/或填料，其表面係藉助以共聚物為主的黏合劑而至少部分地塗覆有磨細的奈米-白雲石，該共聚物係包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體；製造此類複合物的方法；該複合物的水性漿料、該複合物的用途、以及本發明黏合劑在使用奈米-白雲石塗覆微米粒子上的用途。

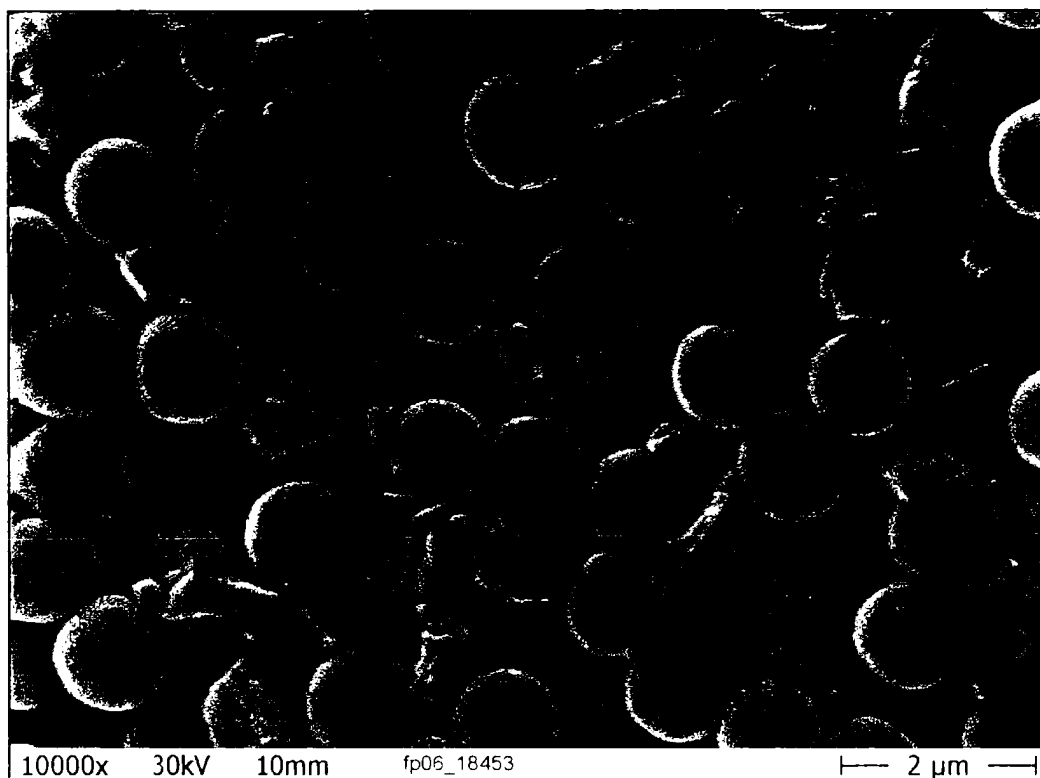
六、英文發明摘要：

The present invention relates to composites, comprising inorganic and/or organic pigments and/or fillers in the form of microparticles, the surface of which is coated at least partially with finely divided nano-dolomite with the help of binders based on copolymers comprising as monomers one or more dicarboxylic acids and one or more monomers from the group of diamines, triamines, dialkanolamines or trialkanolamines, a method for producing such composites, aqueous slurries thereof, their use, and the use of the inventive binders for coating the microparticles with nano-dolomite.

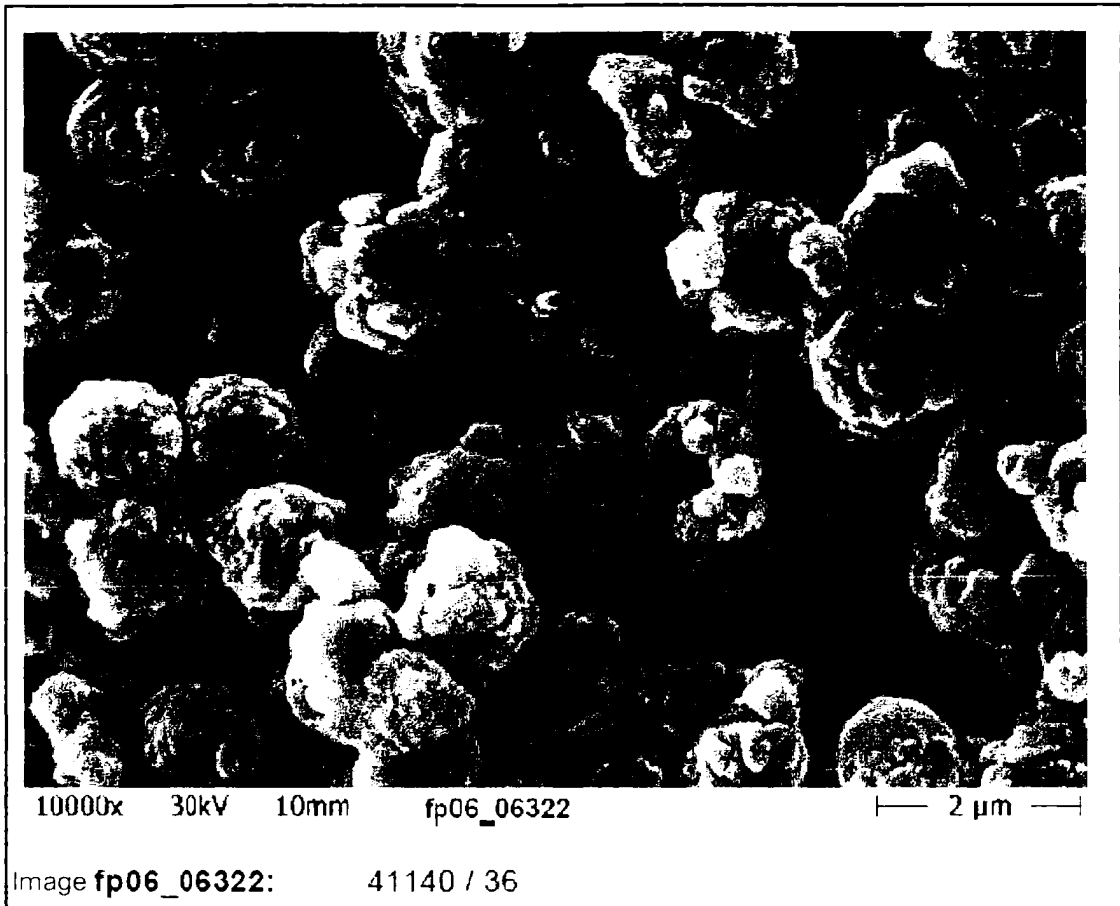
第 1 圖



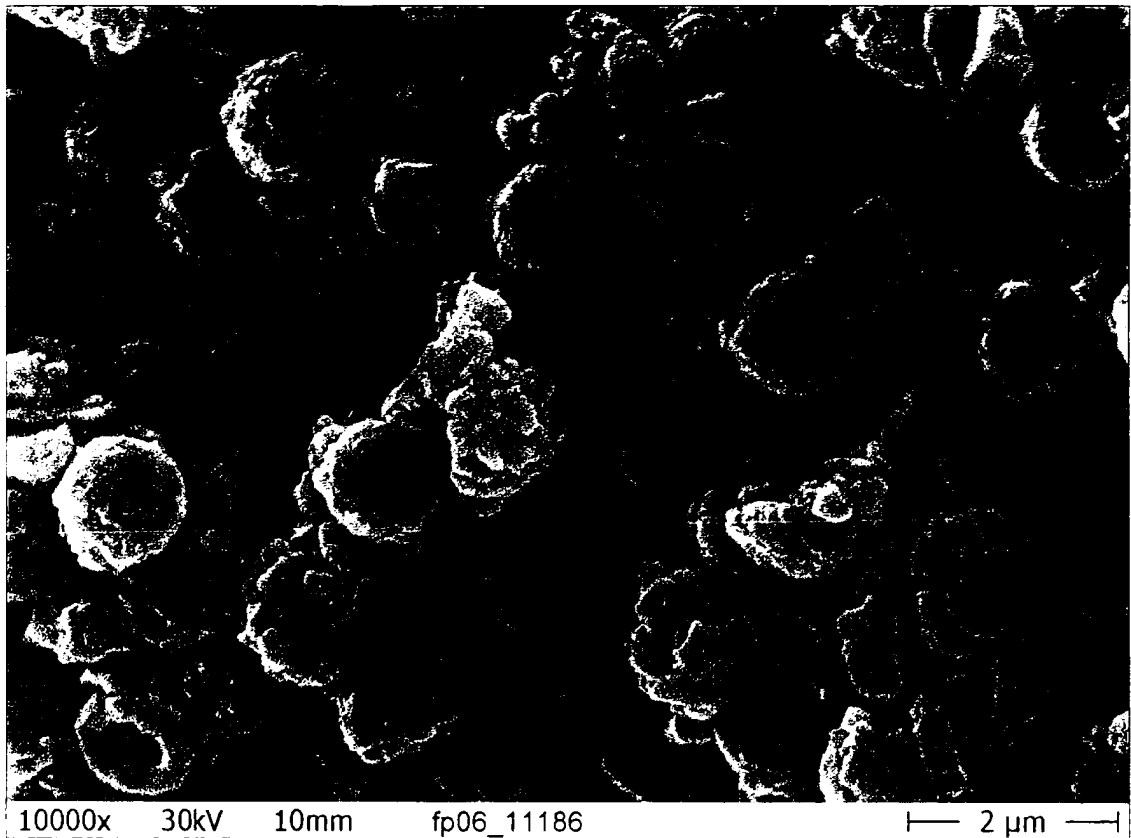
2



3



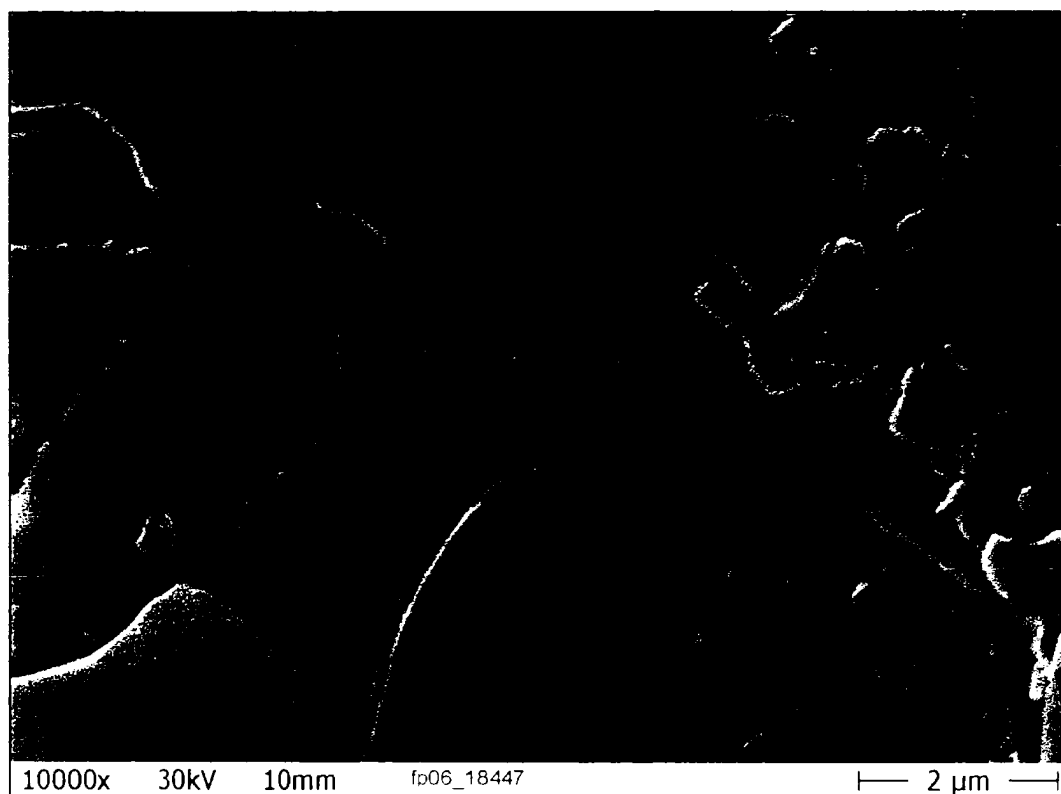
4



第 5 圖



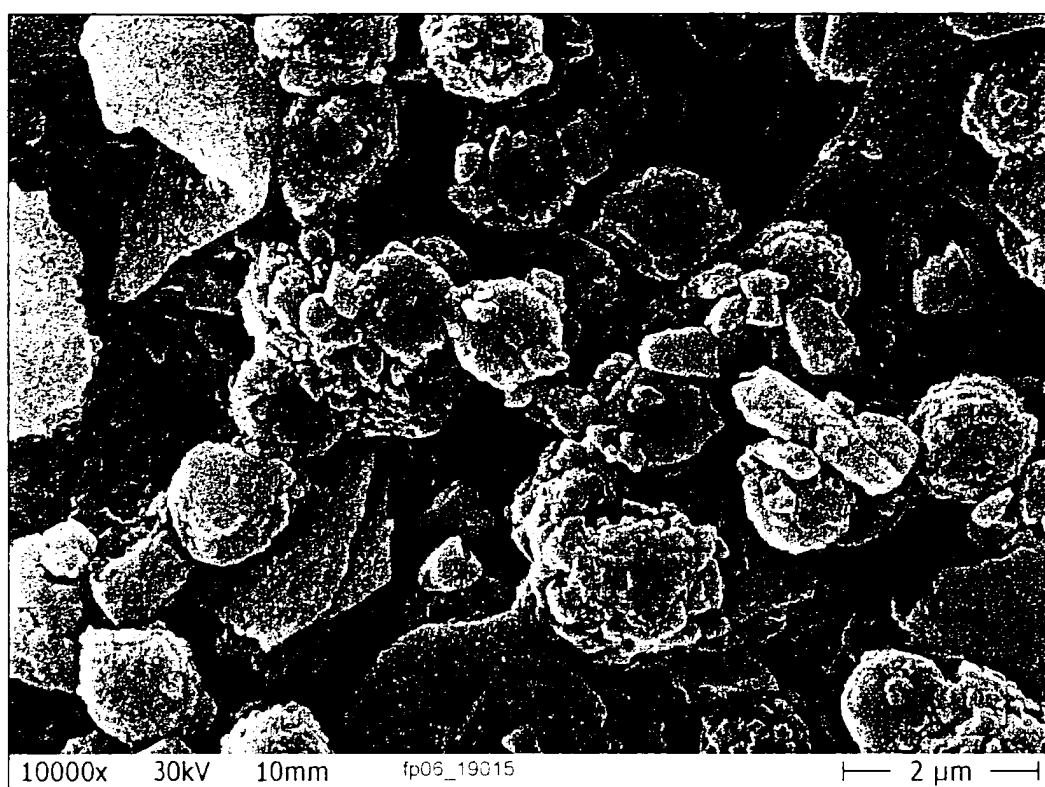
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (5) 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

十、申請專利範圍：

1. 一種複合物，其包含

至少部分地塗覆有一包含白雲石粒子之組成物的無機及/或有機顏料及/或填料粒子，以及黏合劑，

其特徵在於

- 該顏料及/或填料粒子的球體等效直徑為微米等級且白雲石粒子的球體等效直徑為奈米等級；以及

- 該黏合劑為一共聚物，其包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料及/或填料粒子為無機粒子。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料及/或填料粒子為無機粒子，其選自於由滑石、雲母或其混合物所組成的群組。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料及/或填料粒子為有機粒子。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料及/或填料粒子為有機粒子，其選自於由以聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯或聚苯乙烯為主之顏料及/或填料粒子的所組成之群組。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，

其特徵在於該顏料及/或填料粒子具有基本上呈球體的結構。

7.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料及/或填料粒子具有空心球體或空心
半球體或片晶狀結構。

8.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在 0.2 μm 以上至約 100 μm 之範圍。

9.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在從約 0.3 至約 75 μm 的範圍。

10.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在從約 0.3 至約 50 μm 的範圍。

11.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在從約 0.3 至約 25 μm 的範圍。

12.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在從約 0.3 至約 15 μm 的範圍。

13.根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之複合物，
其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑
係基本上在從約 0.3 至約 12 μm 的範圍。

14.根據申請專利範圍第 8 項之複合物，
其特徵在於該有機顏料粒子及/或填料粒子的球體等效
直徑係在 0.2 μm 以上至 25 μm 的範圍。

15.根據申請專利範圍第 8 項之複合物，

其特徵在於該有機顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑係在約 0.3 至約 10 μm 的範圍。

16.根據申請專利範圍第 8 項中之複合物，

其特徵在於該有機顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑係在約 0.4 至約 1.5 μm 的範圍。

17.根據申請專利範圍第 8 項之複合物，

其特徵在於該有機顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑係在約 0.7 至約 1.4 μm 的範圍。

18.根據申請專利範圍第 8 項之複合物，

其特徵在於該有機顏料粒子及/或填料粒子的球體等效直徑係在約 0.9 至約 1.1 μm 的範圍。

19.根據申請專利範圍第 4 或 5 項中任一項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子係以聚苯乙烯為主的粒子。

20.根據申請專利範圍第 4 或 5 項中任一項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子係以聚苯乙烯為主的粒子，其呈聚苯乙烯空心球體形式並具有約 0.3 至約 2 μm 之球體等效直徑。

21.根據申請專利範圍第 4 或 5 項中任一項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子係以聚苯乙烯為主的粒子，其呈聚苯乙烯空心球體形式並具有約 0.4 至約 1.5 μm 之球體等效直徑。

22.根據申請專利範圍第 4 或 5 項中任一項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子係以聚苯乙烯為主的粒子，其呈聚苯乙烯空心球體形式並具有約 0.9 至約 1.1 μm 之球體等效直徑。

23.根據申請專利範圍第 8 項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子為滑石粒子，藉此，約 95 至 98 wt%滑石粒子係具有小於 10 μm 之球體等效直徑，約 79 至 82 wt%係具有小於 5 μm 之球體等效直徑且約 43 至 46 wt%係具有小於 2 μm 之球體等效直徑。

24.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係為含有至少 50 wt%白雲石礦的經研磨之天然白雲岩。

25.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係為含有大於 75 wt%白雲石礦的經研磨之天然白雲岩。

26.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係為含有大於 90 wt%白雲石礦的經研磨之天然白雲岩。

27.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係為含有大於 98 wt%白雲石礦的經研磨之天然白雲岩。

28.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 90 至 100%的白雲石粒子係具有小於 200 nm 之球體等效直徑。

29.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 90 至 100% 的白雲石粒子係具有小於 150 nm 之球體等效直徑。

30. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 90 至 100% 的白雲石粒子係具有小於 100 nm 之球體等效直徑。

31. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 92 至 99% 的白雲石粒子係具有小於 200 nm 之球體等效直徑。

32. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 92 至 99% 的白雲石粒子係具有小於 150 nm 之球體等效直徑。

33. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 92 至 99% 的白雲石粒子係具有小於 100 nm 之球體等效直徑。34. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 94% 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 200 nm 之球體等效直徑。

35. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 94 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 150 nm 之球體等效直徑。

36. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 94 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 100 nm 之球體等效直徑。

37. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 96 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 200 nm 之球體等效直徑。

38. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 96 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 150 nm 之球體等效直徑。

39. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以白雲石粒子數量 N 計約 96 至 98% 的白雲石粒子係具有小於 100 nm 之球體等效直徑。

40. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係於一或多個乾式或濕式研磨步驟中研磨成該球體等效直徑。

41. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係於兩個乾式及/或濕式研磨步驟中研磨成該球體等效直徑。

42. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係於水性研磨步驟中研磨成該球體等效直徑。

43. 根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於球磨機、噴氣板軋機(jet plate mills)、磨碎機(attritor mills)或該類研磨機之組合或一或多個該類研磨機連同渦旋機(cyclones)與篩網之組合係用於該研磨。

44. 根據申請專利範圍第 43 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨係於球磨機中進行；且濕式研磨係於磨碎機中進行。

45.根據申請專利範圍第 44 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨係於球磨機中進行，其使用具有 0.5 至 10 cm 直徑的鐵及/或磁土球(porcelain ball)；且濕式研磨係於磨碎機中進行。

46.根據申請專利範圍第 44 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨係於球磨機中進行，其使用具有 0.5 至 10 cm 直徑的鐵及/或磁土球(porcelain ball)；且濕式研磨係於磨碎機中進行，其使用由玻璃、磁土及/或金屬製成之研磨球。

47.根據申請專利範圍第 44 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨係於球磨機中進行，其使用具有 2.5 cm 直徑的鐵-粉碎圓柱棒(iron-cylpebs)；且濕式研磨係於磨碎機中進行，其使用由矽酸鋇、二氧化鋇及/或二氧化鋇礦(baddeleite)製成之具有 0.2 至 5mm 直徑的研磨球。

48.根據申請專利範圍第 47 項之複合物，

其特徵在於由矽酸鋇、二氧化鋇及/或二氧化鋇礦(baddeleite)製成之研磨球具有 0.2 至 2 mm 之直徑。

49.根據申請專利範圍第 47 項之複合物，

其特徵在於由矽酸鋇、二氧化鋇及/或二氧化鋇礦(baddeleite)製成之研磨球具有 0.5 至 5 mm 之直徑。50.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於該天然研磨白雲石係以具有大於 10 wt%之白雲石固體含量的水性漿料形式分散及/或研磨。

51.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於該天然研磨白雲石係以具有大於 30 wt%之白雲石固體含量的水性漿料形式分散及/或研磨。

52.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於該天然研磨白雲石係以具有大於 50 wt%之白雲石固體含量的水性漿料形式分散及/或研磨。

53.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於該天然研磨白雲石係以具有大於 70 wt%之白雲石固體含量的水性漿料形式分散及/或研磨。

54.根據申請專利範圍第 50 項之複合物，

其特徵在於具有 ≤ 60 wt%之固體含量的白雲石漿料係以物理方式濃縮至大於 60 wt%固體含量之最終濃度。

55.根據申請專利範圍第 50 項之複合物，

其特徵在於具有 ≤ 60 wt%之固體含量的白雲石漿料係以物理方式濃縮至介於 60 wt%與 78 wt%之間固體含量之最終濃度。

56.根據申請專利範圍第 50 項之複合物，

其特徵在於藉由選自於壓濾及/或離心及/或熱的方法以物理方式濃縮具有 ≤ 60 wt%之固體含量的白雲石漿料。

57.根據申請專利範圍第 50 項之複合物，

其特徵在於藉由機械/熱濃縮步驟的組合以物理方式濃縮具有 ≤ 60 wt%之固體含量的白雲石漿料。

58.根據申請專利範圍第 50 項之複合物，

其特徵在於具有 ≤ 60 wt%之固體含量的白雲石漿料係在一或多種分散劑的存在下進行分散。

59.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於該白雲石係在一或多種助磨劑及/或分散劑的存在下分散及/或研磨。

60.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於就濕式研磨而言，該助磨劑及/或分散劑為陰離子性助磨劑及/或分散劑。

61.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於就濕式研磨而言，該助磨劑及/或分散劑為陰離子性助磨劑及/或分散劑，其選自於包含聚羧酸鹽之均聚物或共聚物的群組。

62.根據申請專利範圍第 61 項之複合物，

其特徵在於就濕式研磨而言，該助磨劑及/或分散劑為陰離子性助磨劑及/或分散劑，其為丙烯酸、甲基丙烯酸、蘋果酸、延胡索酸、衣康酸、丙烯醯胺或其混合物；聚磷酸鈉、或檸檬酸鈉或其混合物。

63.根據申請專利範圍第 60 項之複合物，

其特徵在於該聚羧酸鹽的均聚物或共聚物係部分地或完全地被鈉、鋰、鉀、銨、鈣、鎂、鋁及/或鋁或其混合物中和。

64.根據申請專利範圍第 60 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以約 0.05 至約 2 wt%的份量用於濕式研磨。

65.根據申請專利範圍第 60 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以 0.3 to 1.5 wt%

的份量用於濕式研磨。

66.根據申請專利範圍第 60 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以約 0.5 至約 0.95 wt%的份量用於濕式研磨。

67.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於濕式研磨時的白雲石漿料黏度係少於 2500 mPa·s。

68.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於濕式研磨時的白雲石漿料黏度係少於 1500 mPa·s。

69.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於濕式研磨時的白雲石漿料黏度係少於 1000 mPa·s。

70.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於濕式研磨時的白雲石漿料黏度係少於 500 mPa·s。

71.根據申請專利範圍第 40 項之複合物，

其特徵在於濕式研磨時的白雲石漿料黏度係在 50 至 500 mPa·s 的範圍。

72.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨時的助磨劑及/或分散劑係選自於包含下列之群組：二元醇、聚二元醇、氧化乙烯-氧化丙烯-氧化乙烯嵌段共聚物或烷醇胺或該等的混合物。

73.根據申請專利範圍第 72 項之複合物，

其特徵在於聚二元醇為聚乙二醇，烷醇胺為三乙醇胺

與三異丙醇胺。

74.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以複合物的總乾燥重量計約 0.01 wt%至約 5 wt%的份量用於乾式研磨。

75.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以複合物的總乾燥重量計約 0.01 wt%至約 0.5 wt%的份量用於乾式研磨。

76.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於該分散劑及/或助磨劑係以複合物的總乾燥重量計約 0.03 wt%至約 0.3 wt%的份量用於乾式研磨。

77.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨時的分散劑及/或助磨劑係以 0.2 至 1 mg/m² 奈米粒子表面積的份量存在。

78.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於乾式研磨時的分散劑及/或助磨劑係以 0.3 至 0.7 mg/m² 奈米粒子表面積的份量存在。

79.根據申請專利範圍第 59 項之複合物，

其特徵在於該助磨劑及/或分散劑在研磨及/或分散期間係和乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)或其鹽合併。

80.根據申請專利範圍第 79 項之複合物，

其特徵在於該 EAA 鹽係部分地或完全地被胺類及/或鹼金屬離子中和。

81.根據申請專利範圍第 80 項之複合物，

其特徵在於該 EAA 鹽係部分地或完全地被選自於包含

2-胺基-2-甲基-1-丙醇、3-胺基-1-丙醇、2-[雙(2-羥基乙基)胺基]乙醇之群組的胺類及/或鉀、鋰及/或鈉或其混合物。

82.根據申請專利範圍第 79 項之複合物，
其特徵在於 EAA 及其鹽可以複合物的總乾燥重量計 0.01 wt%至 10 wt%的份量使用。

83.根據申請專利範圍第 79 項之複合物，
其特徵在於 EAA 及其鹽可以複合物的總乾燥重量計 0.05 wt%至 5 wt%的份量使用。

84.根據申請專利範圍第 79 項之複合物，
其特徵在於 EAA 及其鹽可以複合物的總乾燥重量計 0.1 wt%至 2 wt%的份量使用。

85.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，
其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 5 至 95 wt%的顏料粒子及/或填料粒子。

86.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，
其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 20 至 80 wt%的顏料粒子及/或填料粒子。

87.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，
其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 25 至 75 wt%的顏料粒子及/或填料粒子。

88.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，
其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 95 至 5 wt%的白雲石粒子。

89.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 80 至 20 wt% 的白雲石粒子。

90. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為 75 至 25 wt% 的白雲石粒子。

91. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子與白雲石以乾燥重量計係以 1：20 至 20：1 的比例存在。

92. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子與白雲石以乾燥重量計係以 1：4 至 4：1 的比例存在。

93. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子與白雲石以乾燥重量計係以 1：3 至 3：1 或 1：2 至 2：1 的比例存在。

94. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該顏料粒子及/或填料粒子與白雲石以乾燥重量計係以 1：1 或 1：3 的比例存在。

95. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以飽和或不飽和、分枝或未分枝的 C_2 至 C_{10} 二羧酸作為黏合劑的二羧酸單體。

96. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以飽和或不飽和、分枝或未分枝的 C_3 至 C_9 二羧酸、 C_4 至 C_8 二羧酸、 C_5 至 C_7 二羧酸作為黏合劑的二羧酸單體。

97.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於以己二酸作為黏合劑的二羧酸單體。

98.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於直鏈與支鏈、經取代與未經取代的二胺與三胺，N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺係用作為黏合劑的二胺、三胺單體，而且二乙醇胺、N-烷基二乙醇胺、N-甲基-與 N-乙基二乙醇胺與三乙醇胺係用作為黏合劑的二乙醇胺或三乙醇胺單體。

99.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該用作為黏合劑的共聚物係和表氯醇交聯。

100.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該黏合劑為己二酸連同 N-(2-胺基乙基)-1,2-乙二胺與表氯醇的共聚物。

101.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為約 0.1 至約 10 wt% 的黏合劑。

102.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為約 0.3 至約 5 wt% 的黏合劑。

103.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物含有以複合物的總乾燥重量計為約 0.5 至約 3 wt% 的黏合劑。

104.根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物係具有於具 $pK_a > 4$ 之弱酸中極高的酸安定性，該複合物於 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、具有 $pK_a > 4$ 之 2.5 莫耳濃度的酸中儲存 1 小時後，至少 50 wt% 以及儲存 12 小時後，至少 30 wt% 的白雲石組分仍存在。

105. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物係具有於具 $pK_a > 4$ 之弱酸中極高的酸安定性，該複合物於 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、具有 $pK_a > 4$ 之 2.5 莫耳濃度的酸中儲存 1 小時後，至少 60 wt% 以及儲存 12 小時後，至少 40 wt% 的白雲石組分仍存在。

106. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物係具有於具 $pK_a > 4$ 之弱酸中極高的酸安定性，該複合物於 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、具有 $pK_a > 4$ 之 2.5 莫耳濃度的酸中儲存 1 小時後，至少 70 wt% 以及儲存 12 小時後，至少 45 wt% 的白雲石組分仍存在。

107. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該複合物係具有於具 $pK_a > 4$ 之弱酸中極高的酸安定性，該複合物於 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、具有 $pK_a > 4$ 之 2.5 莫耳濃度的酸中儲存 1 小時後，大於 75 wt% 以及儲存 12 小時後，大於 50 wt% 的白雲石組分仍存在。

108. 根據申請專利範圍第 1 項之複合物，

其特徵在於該弱酸為醋酸。

109. 一種製造根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物的方法，其包含下列步驟：

a) 提供顏料及/或填料微米粒子；

- b) 提供奈米-白雲石組成物；
- c) 提供黏合劑；
- d) 混合得自 a)與 b)的顏料及/或填料粒子與白雲石組成物，

其中該黏合劑係於步驟 d)之前加至得自 a)的顏料及/或填料粒子或加至得自 b)的白雲石組成物並將所得反應混合物均質化。

110.一種製造根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物的方法，其包含下列步驟：

- a) 提供顏料及/或填料微米粒子；
- b) 提供奈米-白雲石組成物；
- c) 提供黏合劑；
- d) 混合得自 a)與 b)的顏料及/或填料粒子與白雲石組成物，

其中該黏合劑係於步驟 d)之後加至得自 a)的顏料及/或填料粒子與得自 b)的白雲石組成物的混合物並將所得反應混合物均質化。

111.一種製造根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物的方法，其包含下列步驟：

- a) 提供顏料及/或填料微米粒子；
- b) 提供奈米-白雲石組成物；
- c) 提供黏合劑；
- d) 將得自 a)與 b)的顏料及/或填料粒子與白雲石組成物加至得自 c)的黏合劑；

其中該顏料及/或填料粒子係於白雲石組成物之前、之後或一起加至黏合劑、與其混合，並將所得反應混合物均質化。

112.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於該奈米-白雲石組成物係以水性漿料形式提供。

113.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於該顏料微米粒子及/或填料微米粒子係以固體形式或以水性漿料形式提供。

114.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於該無機顏料及/或填料微米粒子係以固體形式提供。

115.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於該有機顏料及/或填料微米粒子係提供為水性漿料。

116.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於該黏合劑係以水性漿料或溶液形式提供。

117.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於在黏合劑加至所得反應混合物之後，將一或多種分散劑加入。

118.根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於一或多種分散劑係於黏合劑加至得自 a)的顏料及/或填料粒子或加至得自 b)的白雲石組成物之前添加。

119.根據申請專利範圍第 117 項之方法，

其特徵在於該分散劑係選自於由下列所構成之群組：聚丙烯酸鹽、聚磷酸鈉或聚丙烯酸/丙烯酸酯共聚物；聚合性陽離子性及/或兩性分散劑。

120.根據申請專利範圍第 119 項之方法，

其特徵在於聚丙烯酸鹽為鈉鹽，且兩性分散劑為聚二烯丙基二甲基氯化銨(PolyDADMAC)或丙烯酸和陽離子性單體的共聚物或該類分散劑的混合物。

121.根據申請專利範圍第 118 項之方法，

其特徵在於該分散劑係選自於由下列所構成之群組：聚丙烯酸鹽、聚磷酸鈉或聚丙烯酸/丙烯酸酯共聚物；聚合性陽離子性及/或兩性分散劑。

122.根據申請專利範圍第 121 項之方法，

其特徵在於聚丙烯酸鹽為鈉鹽，且兩性分散劑為聚二烯丙基二甲基氯化銨(PolyDADMAC)或丙烯酸和陽離子性單體的共聚物或該類分散劑的混合物。

123.根據申請專利範圍第 117 項之方法，

其特徵在於該分散劑係以複合物的總乾燥重量計 0.01 wt% 至 1 wt% 的份量添加。

124. 根據申請專利範圍第 117 項之方法，

其特徵在於該分散劑係以複合物的總乾燥重量計 0.1 wt% 至 0.5 wt% 的份量添加。125. 根據申請專利範圍第 118 項之方法，

其特徵在於該分散劑係以複合物的總乾燥重量計 0.01 wt% 至 1 wt% 的份量添加。

126. 根據申請專利範圍第 118 項之方法，

其特徵在於該分散劑係以複合物的總乾燥重量計 0.1 wt% 至 0.5 wt% 的份量添加。

127. 根據申請專利範圍第 109 至 111 項中任一項之方法，

其特徵在於所得複合物漿料的水份含量減少了。

128. 一種水性漿料，

其特徵在於該水性漿料係包含根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物。

129. 一種根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物之用途，其係作為填料或顏料。

130. 一種根據申請專利範圍第 128 項之漿料之用途，其係作為填料或顏料。

131. 根據申請專利範圍第 129 項之用途，

其特徵在於該複合物係以紙材總重量計 0.5 至 50 wt% 的份量用於造紙，並且以紙材每側 0.5 至 100 g/m² 的份量用

於紙材加工。

132. 根據申請專利範圍第 130 項之用途，

其特徵在於該漿料係以紙材總重量計 0.5 至 50 wt% 的份量用於造紙，並且以紙材每側 0.5 至 100 g/m² 的份量用於紙材加工。

133. 根據申請專利範圍第 129 或 130 項中任一項之用途，

其特徵在於該複合物或漿料係以紙材總重量計 1 至 30 wt% 的份量用於造紙，並且以紙材每側 2 至 50 g/m² 的份量用於紙材加工。

134. 根據申請專利範圍第 129 或 130 項中任一項之用途，

其特徵在於該複合物或漿料係以 5 至 25 g/m² 的份量用於紙材加工。

135. 根據申請專利範圍第 131 或 132 項中任一項之用途，

其特徵在於該紙材加工為塗佈紙材。

136. 根據申請專利範圍第 129 至 131 項中任一項之用途，

其特徵在於該複合物或漿料係用於預先塗佈、中間塗佈、頂面塗佈及/或單一塗佈，而且紙材的一或兩側上係經塗佈且位於一或兩側上的一或多層塗層係含有該複合物。

137. 根據申請專利範圍第 129 至 131 項中任一項之用途，

其特徵在於該複合物或漿料係用於壓光或未壓光紙。

138. 根據申請專利範圍第 129 至 131 項中任一項之用途，

其特徵在於該複合物係用於修改或控制紙材或塗層的孔洞體積。

139. 一種根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物之用途，其係用於塗料、塑料或密封化合物。

140. 一種根據申請專利範圍第 128 項之漿料之用途，其係用於塗料、塑料或密封化合物。

141. 一種根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物之用途，其係作為呈濾層形式、視情況位於天然及/或合成載體材料上之助濾劑。

142. 一種根據申請專利範圍第 128 項之漿料之用途，其係作為呈濾層形式、視情況位於天然及/或合成載體材料上之助濾劑。

143. 一種根據申請專利範圍第 141 項之複合物之用途，其特徵在於該天然及/或合成載體材料為棉、纖維素與聚醯胺纖維。

144. 一種根據申請專利範圍第 142 項之漿料之用途，其特徵在於該天然及/或合成載體材料為棉、纖維素與聚醯胺纖維。

145. 一種助濾劑，其包含根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物或根據申請專利範圍第 128 項之漿料。

146. 一種填料，其包含根據申請專利範圍第 1 至 108 項

中任一項之複合物或根據申請專利範圍第 128 項之漿料。

147.一種顏料，其包含根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物或根據申請專利範圍第 128 項之漿料。

148.一種塗佈色料，其包含根據申請專利範圍第 1 至 108 項中任一項之複合物或根據申請專利範圍第 128 項之漿料。

149.根據申請專利範圍第 148 項之塗佈色料，
其特徵在於該塗佈色料係具有 25 至 75 wt% 固體之固體含量。

150.根據申請專利範圍第 148 項之塗佈色料，
其特徵在於該塗佈色料係具有 30 至 70 wt% 固體之固體含量。

151.根據申請專利範圍第 148 項之塗佈色料，
其特徵在於該塗佈色料係具有 30 至 40 wt% 固體之固體含量。

152.根據申請專利範圍第 148 至 151 項中任一項之塗佈色料，

其特徵在於該複合物的份量以塗佈色料內的總固體含量計為 3 至 97 wt%。

153.根據申請專利範圍第 148 至 151 項中任一項之塗佈色料，

其特徵在於該複合物的份量以塗佈色料內的總固體含量計為 10 至 90 wt%。

154.根據申請專利範圍第 148 至 151 項中任一項之塗佈

色料，

其特徵在於該複合物的份量以塗佈色料內的總固體含量計為 85 ± 10 wt%。

155.一種包含作為單體的一或多個二羧酸以及來自二胺、三胺、二烷醇胺或三烷醇胺所構成之群組的一或多種單體的共聚物之用途，其係用於以包含具奈米等級球體等效直徑的白雲石粒子之組成物至少部分地塗覆具微米等級球體等效直徑的無機及/或有機顏料及/或填料粒子。

156.根據申請專利範圍第 155 項之用途，

其特徵在於該共聚物係包含作為單體的己二酸、N-(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺與表氯醇。

十一、圖式：

如次頁