



(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 I540187 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101129681

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : C09C1/02 (2006.01)

C09C3/10 (2006.01)

C09C3/04 (2006.01)

C09J101/10 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/31 歐洲專利局

11 179 572.0

2011/09/07 美國

61/531,667

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

瑞士

(72)發明人：岡藤拜恩 丹尼爾 GANTENBEIN, DANIEL (CH)；史考寇夫 喬琪 SCHOELKOPF,

JOACHIM (DE)；傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1984718A

JP 11-340022A

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

自黏合顏料混體

SELF-BINDING PIGMENT HYBRID

(57)摘要

本發明係關於用於製備自黏合顏料粒子之方法，該方法包含以下步驟：a)提供水性礦物顏料材料懸浮液；b)提供至少一聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種改質多醣，該改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及具有範圍在 >300 ml/g 至 500 ml/g 間之固有黏度；c)混合步驟 b) 之黏合劑與步驟 a) 之水性礦物顏料材料，並調整所獲得之懸浮液之固體含量，以使該固體含量佔懸浮液總重量的 ≥ 45 重量%至 95 重量%，較佳為 45 重量%至 80 重量%；及 d) 研磨步驟 c) 之水性礦物材料懸浮液。

The present invention relates to a process for preparing self-binding pigment particles comprising the following steps: a) providing an aqueous mineral pigment material suspension; b) providing at least one polymeric binder, wherein the binder comprises at least one modified polysaccharide having a degree of carboxylation in the range of 0.4 to 2.0 and having an intrinsic viscosity in the range of > 300 to 500 ml/g, c) mixing the binder of step b) with the aqueous mineral pigment material suspension of step a) and adjusting the solids content of the obtained suspension so that it is ≥ 45 to 95 wt.-%, preferably from 45 to 80 wt.-%, based on the total weight of the suspension, and d) grinding the aqueous mineral material suspension of step c).

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：

101129681

※申請日：101. 8. 16

※IPC 分類：

C09C1/62 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

3/10 (2006.01)

自黏合顏料混體

3/04 (2006.01)

Self-binding pigment hybrid

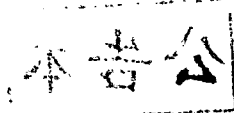
C09J10/10 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於製備自黏合顏料粒子之方法，該方法包含以下步驟：a)提供水性礦物顏料材料懸浮液；b)提供至少一聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種改質多醣，該改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及具有範圍在 > 300 ml/g 至 500 ml/g 間之固有黏度；c)混合步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料，並調整所獲得之懸浮液之固體含量，以使該固體含量佔懸浮液總重量的 ≥ 45 重量%至 95 重量%，較佳為 45 重量%至 80 重量%；及 d)研磨步驟 c)之水性礦物材料懸浮液。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for preparing self-binding pigment particles comprising the following steps: a) providing an aqueous mineral pigment material suspension; b) providing at least one polymeric binder, wherein the binder comprises at least one modified



polysaccharide having a degree of carboxylation in the range of 0.4 to 2.0 and having an intrinsic viscosity in the range of > 300 to 500 ml/g, c) mixing the binder of step b) with the aqueous mineral pigment material suspension of step a) and adjusting the solids content of the obtained suspension so that it is ≥ 45 to 95 wt.-%, preferably from 45 to 80 wt.-%, based on the total weight of the suspension, and d) grinding the aqueous mineral material suspension of step c).

10112968/

101 年 11 月 28 日 修正 替換頁

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

101. 11. 28

年 月 日 修正 替換頁

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

101-11-28

101年11月28日修正替換頁

年 月 日修正替換頁

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於自黏合顏料混體。

【先前技術】

黏合劑及礦物材料屬於油漆及紙面塗佈染料的主要成分。前者大體為乳膠基及呈水性懸浮液或分散液形式的黏合劑，為形成欲生成之物品的元件間的支撐及黏結提供必要的黏著力，該等物品諸如油漆或紙張並且例如農業肥料。一般係碳酸鈣之後者可例如在紙張及塗刷品質與尤其是關於光學性質之農業性質方面提供改良。自黏合顏料粒子之概念為業內已知的：該概念係指由彼此緊密黏合之黏合劑及礦物材料形成之不同的固體粒子。內黏結力是以提供具有卓越的機械穩定性的自黏合顏料粒子。可將此等粒子直接實施在各種應用中。

實施自黏合顏料粒子避免分別運輸礦物材料及黏合劑的後勤困難，並進一步避免礦物及黏合劑之可比混合物中產生不期望的物理及化學相互作用。

自黏合顏料粒子係藉由在存在有黏合劑的情況下實施研磨礦物材料之至少一步驟的方法製備，其中研磨係指降低粒度的操作；自黏合顏料粒子中礦物材料的直徑小於生成該等粒子之初始礦物材料的直徑。此等自黏合顏料粒子係描述在包括 WO 2006/008657、WO 2006/128814 及 WO 2008/139292 之諸多文獻中。

儘管如此，此項技術中已知的用於製備自黏合礦物顏

料粒子的方法受限於具低固體含量之懸浮液的製備或共研磨。如例如在 EP 1 747 252 中所提及，若添加對應的分散劑，則只能處理高固體含量懸浮液，EP 1 747 252 係關於用於產生所欲粒度的表面改質無機填料或顏料的方法。該方法之特徵在於結合碾磨助劑及/或分散劑，使用聚合體分散液在壓縮力及剪切力的作用下將無機填料或顏料之填料或顏料漿料碾磨至所欲粒度。然而加入分散劑尤其影響在共研磨期間黏合劑至粒子的吸附。

另一方面，製備低固體含量懸浮液之缺點在於必須先濃縮獲得的經研磨產物之後才能將所獲得的研磨產物運送至其他設備用於進一步處理。在消耗時間和精力的濃縮步驟期間，經常觀察到聚合黏合劑之不當損耗，且另外，形成不期望的聚結物。另外，先前技術方法經常導致懸浮液在研磨後水相懸浮液中具有很高的總有機物含量。

鑒於上述情況，熟習該項技術者對改良自黏合顏料粒子生成方法感興趣。尤其需要提供用於製造可用於具有高固體含量之礦物顏料懸浮液之自黏合礦物顏料粒子的方法，因而避免消耗精力與時間的濃縮步驟，以及避免例如形成大量不期望的聚結物。

本發明之另一目的為減少或消除化石基黏合劑原料以最大程度地遵循《京都協議書》(Kyoto Protocol)，以在製成品的燃燒期間減少對空氣的化石 CO₂ 污染。

《京都協議書》係與《聯合國氣候變遷綱要公約》(United Nations Framework Convention)有關的國際協定。



《京都協議書》之主要特徵在於針對 37 個工業化國家及歐洲共同體設定約束目標，以減少溫室氣體(GHG)的排放。在 2008 年至 2012 年的過去五年，與 1990 年相比，溫室氣體排放量平均降低了 5%。《京都協議書》係於 1997 年 12 月 11 日在日本京都正式通過，並在 2005 年 2 月 16 日開始生效。

儘管申請人知道作為解決方案，未公開的歐洲專利申請案第 11 160900.4 號描述用於製備自黏合顏料粒子的方法，該方法包含下列步驟：a)提供水性礦物顏料懸浮液；b)提供至少一種聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一羧甲基纖維素，該羧甲基纖維素具有範圍在 0.4 至 2.0 間的羧化度並具有範圍在 3 ml/g 至 300 ml/g 間的固有黏度；c)將步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料懸浮液混合，並調整所獲得懸浮液的固體含量，以使該固體含量佔懸浮液之總重量的 45 重量%至 80 重量%；及 d)研磨步驟 c)之水性礦物材料懸浮液。亦有未公開的歐洲專利申請案第 11 160926.9 號描述用於製備自黏合顏料粒子的方法，該方法包含下列步驟：a)提供水性礦物顏料懸浮液；b)提供至少一種聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種改質多醣，該多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間的羧化度並具有範圍在 3 ml/g 至 300 ml/g 間的固有黏度，其中黏合劑的碳顯示黏合劑中每公克碳每小時 900 至 920 次轉變的 ^{14}C 至 ^{12}C 核轉變速率；c)將步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料懸浮液混合，並調整所獲得懸浮液之固體含量，以使該固體含量佔

懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%；及 d) 研磨步驟 c) 之水性礦物材料懸浮液直到具有小於 1 μm 之粒度之自黏合顏料粒子部分佔顏料粒子總重量的大於 5 重量%，藉由在本文申請專利範圍獨立項中定義的標的實現前述及其他目的。

【發明內容】

根據本發明之一個方面，提供用於製備自黏合顏料粒子的方法，該方法包含下列步驟：

- a) 提供水性礦物顏料材料懸浮液；
- b) 提供至少一聚合黏合劑，其中黏合劑包含至少一種改質多醣，該改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間的羧化度並具有範圍在 $> 300 \text{ ml/g}$ 至 500 ml/g 間的固有黏度；
- c) 將步驟 b) 之黏合劑與步驟 a) 之水性礦物顏料材料懸浮液混合，並調整所獲得懸浮液的固體含量，以使該固體含量佔懸浮液總重量的 ≥ 45 重量%至 95 重量%，較佳為 45 重量%至 80 重量%；
- d) 研磨步驟 c) 之水性礦物材料懸浮液。

本發明之發明者發現直接在礦物顏料之高固體含量懸浮液中製備自黏合顏料粒子係可能的。藉由在第一步驟提供水性礦物顏料材料懸浮液實現此目的。另外，提供特定黏合劑。黏合劑與水性礦物顏料材料懸浮液混合。在將懸浮液調整至佔懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%的高固體含量後，研磨懸浮液以獲得具有所欲粒度的自黏合顏料粒子。

根據第二方面，本發明涉及藉由根據本發明之方法可獲得之自黏合顏料粒子懸浮液。

本發明之另一方面涉及在紙張、塑膠、油漆、混凝土及/或農業應用中使用發明的自黏合顏料粒子懸浮液。

發明方法之有利的具體態樣係定義在對應的申請專利範圍附屬項中。

【實施方式】

根據一個具體態樣，在步驟 c) 中，添加至水性礦物顏料懸浮液的黏合劑的量佔懸浮液總重量的 0.1 重量%至 10.0 重量%，較佳為 0.2 重量%至 5 重量%，更佳為 0.25 重量%至 3.0 重量%。根據另一具體態樣，黏合劑呈溶液或乾料形式，較佳呈具有黏合劑濃度佔溶液總重量的 0.5 重量%至 50 重量%、較佳為 1 重量%至 40 重量%、更佳為 3 重量%至 20 重量%且最佳為 4 重量%至 10 重量%的水溶液形式。

根據一個具體態樣，黏合劑僅由至少一種改質多醣組成。根據另一具體態樣，至少一種改質多醣係羧甲基纖維素。根據又一具體態樣，黏合劑由兩種或多種類型之改質多醣之混合物組成，其中至少一種類型的改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及範圍在 > 300 ml/g 至 500 ml/g 間之固有黏度。

根據又一具體態樣，調整在步驟 c) 中獲得之懸浮液的固體含量，以使該固體含量佔懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%，較佳為 45 重量%至 60 重量%，更佳為 48 重量%至 58 重量%，且最佳為 50 重量%至 55 重量%。

根據一個具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中多價陽離子較佳係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ，最佳為選自呈懸浮液及/或溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式添加的 Ca^{2+} 。根據另一具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，該一或多種多價陽離子係藉由添加較佳為 H_3PO_4 的酸或較佳為 CaHPO_4 的酸性反應鹽原位形成。根據又一具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種一價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中一價陽離子較佳係選自 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

根據一個具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子與一或多種一價陽離子的組合至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中該多價陽離子較佳係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ，最佳係選自呈懸浮液及/或溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式添加的 Ca^{2+} ，且其中一價陽離子較佳係選自 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

根據一個具體態樣，進行研磨步驟 d)直到具有小於 $1\ \mu\text{m}$ 之粒度之自黏合顏料粒子部分佔顏料粒子總重量的大於 5 重量%，較佳為大於 20 重量%，更佳為大於 60 重量%，更佳為大於 75 重量%，最佳為大於 85 重量%。根據另一具體態樣，在步驟 c)及/或 d)之前或期間添加分散劑。

根據一個具體態樣，該礦物顏料材料係選自碳酸鈣、

包含碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或其混合物，且其中包含碳酸鈣之礦物較佳包含白雲石，混合碳酸鹽基填料較佳係選自與鎂相關之鈣、黏土、滑石、滑石-碳酸鈣混合物、碳酸鈣-高嶺土混合物，或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或與合成的或天然的纖維或礦物之共結構物之混合物，該等礦物之共結構物較佳為滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-二氧化鈦或滑石-二氧化鈦共結構物。根據一個具體態樣，碳酸鈣係經研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

根據一個具體態樣，至少一種改質多醣之羧化度為在 0.4 至 2.0、0.5 至 1.8、0.6 至 1.0，或 0.7 至 0.9 的範圍中。根據另一具體態樣，至少一種改質多醣具有小於 1 之羧化度，以及範圍在 $> 300 \text{ ml/g}$ 至 500 ml/g 、較佳為 320 ml/g 至 450 ml/g 、更佳為 330 ml/g 至 350 ml/g 間之固有黏度。根據又一具體態樣，至少一種改質多醣具有 1 或更小之羧化度，以及範圍在 $> 300 \text{ ml/g}$ 至 500 ml/g 、較佳為 320 ml/g 至 450 ml/g 、更佳為 330 ml/g 至 350 ml/g 間之固有黏度。

根據一個具體態樣，在 25°C 至 110°C 下，較佳在 35°C 至 70°C 下進行研磨步驟 d)。根據另一具體態樣，分批地或連續地、較佳為連續地進行研磨步驟 d)。

根據一個具體態樣，自黏合顏料粒子懸浮液在捲煙紙及/或塗佈應用中用於造紙機的濕端製程，作為對輪轉式凹版及/或平版及/或數位印刷的支持。

根據另一具體態樣，自黏合顏料粒子懸浮液用於減少

植物葉暴露於日光和紫外線。

在通篇本文件中，關於初始多醣之每未改質單體單元之羥基群組的總數指定「羧化度(degree of carboxylation)」。

在本發明上下文中所使用的術語「固有黏度(intrinsic viscosity)」是對溶液中聚合物提高溶液黏度能力的量測，以 ml/g 指定。

在通篇本文件中，藉由碳酸鈣產物之粒度分佈描述其「粒度」。值 d_x 表示粒子之 x 重量%具有小於值 d_x 的直徑的直徑。此意指 d_{20} 值係表示所有粒子之 20 重量%在該值處係較小的粒度， d_{75} 值係表示所有粒子之 75 重量%在該值處係較小的粒度。因此 d_{50} 值為重量中值粒度，亦即，所有粒子之 50 重量%大於或小於此粒度。為本發明之目的，除非另有說明，粒度係指定為重量中值粒度 d_{50} 。為決定具有 d_{50} 值在 $0.4\ \mu\text{m}$ 至 $2\ \mu\text{m}$ 之間之粒子的重量中值粒度 d_{50} 值，可使用美國 Micromeritics 公司之 Sedigraph 5120 裝置。

本發明詮釋的「懸浮液」或「漿料」包括不溶性固體和水以及視情況其他添加劑，且通常包含大量固體，因此，比由液體形成的「懸浮液」或「漿料」黏性更高且可密度更高。

用於製備自黏合顏料粒子的本發明方法提供幾個重要的優點。首先，本發明的方法提供黏合劑至粒子表面的良好吸附。另外，藉由應用發明的方法減少不期望之聚合物的形成，因為可由於處理高固體含量之懸浮液而避免後續的濃縮步驟。亦藉由遵照發明的方法改良研磨效率。

將更詳細地陳述本發明的方法的以下詳述和較佳具體態樣。應瞭解該等技術細節和具體態樣亦應用於發明的自黏合顏料粒子懸浮液及其使用。

步驟 a)

在根據本發明之方法的步驟 a)中，提供水性礦物顏料材料懸浮液。藉由混合礦物顏料材料與水獲得水性礦物顏料材料懸浮液。

根據發明的方法處理之礦物顏料材料可選自碳酸鈣、包含碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料，或其混合物。

根據本發明之較佳具體態樣，礦物顏料材料係碳酸鈣。碳酸鈣可為經研磨天然碳酸鈣（亦稱為重質碳酸鈣）、沉澱碳酸鈣（亦稱為輕質碳酸鈣）、改質碳酸鈣，或其混合物。

本發明詮釋之「經研磨天然碳酸鈣」(Ground Natural Calcium Carbonate; GNCC)係從諸如石灰石、大理石、方解石或白堊之自然資源獲得且經由諸如（例如藉由旋流器或分粒器）研磨、篩選及/或分餾之濕式及/或乾式處理製成的碳酸鈣。

本發明詮釋的「改質碳酸鈣」(Modified Calcium Carbonate; MCC)可為具有內部結構改質或表面反應產物的天然經研磨或沉澱碳酸鈣之特徵結構。根據本發明之較佳具體態樣，改質碳酸鈣係表面反應的碳酸鈣。

本發明詮釋的「沉澱碳酸鈣」(Precipitated Calcium Carbonate; PCC)係合成材料，該合成材料大體藉由沉澱水

相環境中二氧化碳和石灰的後續反應物，或藉由沉澱水中鈣和碳酸鹽離子源，或藉由將例如 CaCl_2 和 Na_2CO_3 之鈣和碳酸鹽離子沉澱出溶液外而獲得。沉澱碳酸鈣以方解石、霰石、六方方解石三個主要結晶形式存在，且該等結晶形式之每一者均具有很多不同的多晶型（晶體慣態）。方解石具有具諸如偏三角面體(S-PCC)、菱形(R-PCC)、六角菱形、軸面、膠狀(C-PCC)、立方體及棱柱(P-PCC)之典型晶體慣態的三方系結構。霰石係具成對六角形棱晶以及薄拉長棱柱、彎曲葉片、陡峭金字塔形、楔形結晶、分叉樹形及珊瑚或蠕蟲狀形式之不同分類的典型晶體慣態之正斜方晶結構。

根據本發明之一具體態樣，包含碳酸鈣之礦物包含白雲石。

根據一較佳具體態樣，混合碳酸鹽基填料係選自與鎂及類似物或衍生物相關之鈣、諸如黏土或滑石或類似物或衍生物之各種物質，以及諸如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物之該等填料之混合物，或天然碳酸鈣與氫氧化鋁、雲母或與合成的或天然纖維之混合物或礦物之共結構物，該等礦物之共結構物諸如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦或碳酸鈣-二氧化鈦共結構物。

根據本發明的較佳具體態樣，水性礦物顏料材料懸浮液具有佔懸浮液總重量的 50 重量%至 90 重量%、較佳為 55 重量%至 80 重量%、更佳為 60 重量%至 75 重量%、最佳為 65 重量%至 70 重量%之固體含量。

步驟 b)

在根據本發明之方法之步驟 b) 中，提供至少一種聚合黏合劑，其中黏合劑包含具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及範圍在 > 300 ml/g 至 500 ml/g 間之固有黏度之至少一種改質多醣。

根據本發明之另一具體態樣，黏合劑由兩種或多種類型之改質多醣之混合物組成，其中至少一種類型的改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及範圍在 > 300 ml/g 至 500 ml/g 間之固有黏度。

根據本發明之一具體態樣，改質多醣之羧化度為 0.4 至 2.0、較佳為 0.5 至 1.8、更佳為 0.6 至 1.0，且最佳為 0.7 至 0.9。

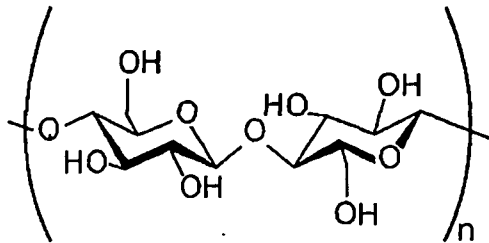
根據本發明之另一具體態樣，至少一種改質多醣之固有黏度為大於 300 ml/g 至 500 ml/g、較佳為 320 ml/g 至 450 ml/g 且更佳為 330 ml/g 至 350 ml/g。

根據本發明之較佳具體態樣，至少一種改質多醣具有小於 1 之羧化度，以及大於 300 ml/g 至 500 ml/g、較佳為 320 ml/g 至 450 ml/g 且更佳為 330 ml/g 至 350 ml/g 之固有黏較佳。

多醣係由醣苷鍵結合在一起的（至少 10 個）重複單元形成之聚合碳水化合物結構。該等結構可為直鏈的，亦可含有多種分支度。多醣亦可含有重複單元的略微改質。示例性多醣為澱粉、纖維素或肝醣，以及諸如纖維素和甲殼素之結構性多醣。

本發明詮釋的「改質多醣」係多醣，其中羥基之至少一部分係經羧化。另外，改質多醣可含有諸如醛基之其他改質。

根據本發明之改質多醣可含有以下結構：



其中羥基之一部分係經羧化，且「n」由固有黏度間接表示。

根據本發明之較佳具體態樣，至少一種改質多醣係羧甲基纖維素(Carboxymethylcellulose; CMC)。

羧甲基纖維素(CMC)可自藉由在苛性鈉存在的情況下纖維素與一氯醋酸反應以形成羧甲基纖維素之鈉鹽而製備。各重複 D-單醣單元含有三個能夠醚化的羥基，以提供每單體單元三個羧基（亦即，取代度為三）的最大電荷密度。

根據本發明之一具體態樣，用於根據本發明之方法的改質多醣具有 4.5 至 12、較佳為 7 至 11、更佳為 8.0 至 10.5 的 pH。

改質多醣可作為溶液或乾料提供。根據較佳具體態樣，改質多醣係水溶液形式。

根據本發明之一具體態樣，黏合劑係呈具有佔溶液總重量的 0.5 重量%至 50 重量%、較佳地 1 重量%至 40 重量%、

更佳地 3 重量%至 20 重量%、最佳地 4 重量%至 10 重量%的黏合劑濃度的水溶液形式。可例如藉由超細過濾或加熱或乾燥濃縮改質多醣溶液。乾燥改質多醣係較佳地藉由加熱乾燥、更佳地藉由噴霧乾燥生成，且該乾燥改質多醣具有佔改質多醣總重量的大於 90 重量%、較佳為 95 重量%至 99.9 重量%的固體含量。

根據本發明之較佳具體態樣，黏合劑僅由至少一較佳為羧甲基纖維素的改質多醣組成。

步驟 c)

在根據本發明之方法的步驟 c)中，混合步驟 b)之黏合劑與步驟 a)之水性礦物顏料材料懸浮液。若獲得之懸浮液之固體含量低於 45 重量%，則調整該固體含量，以使該固體含量為佔懸浮液總重量的 ≥ 45 重量%至 95 重量%，較佳為 45 重量%至 80 重量%。

可藉由熟習該項技藝者已知的方法調整懸浮液之固體含量。為調整包含懸浮液之水性礦物材料之固體含量，可藉由過濾、離心或蒸發製程使懸浮液部分地或完全地脫水。或者，可將水添加至固體礦物材料（例如，由過濾產生）直到獲得所欲固體含量。

根據本發明之較佳具體態樣，調整欲在步驟 d)期間研磨之懸浮液之固體含量，以使該懸浮液之固體含量佔懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%，較佳為 45 重量%至 60 重量%，更佳為 48 重量%至 58 重量%，最佳為 50 重量%至 55 重量%。

根據本發明之一具體態樣，在步驟 c)中添加至水性礦物顏料懸浮液的黏合劑的量為佔懸浮液之總重量的 0.1 重量%至 10.0 重量%，較佳為 0.2 重量%至 5 重量%，更佳為 0.25 重量%至 3.0 重量%。

根據本發明之一具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種一價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和。較佳地，一價陽離子係選自 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 。可以水溶液、懸浮液或粉末且較佳呈溶液形式添加一價陽離子。

本發明者發現將多價陽離子添加至懸浮液提供其他優點，且尤其提供包含改質多醣之黏合劑至礦物表面的改良吸附性質。可在改質多醣之製備、分子量調整製程期間及/或根據步驟 d)之研磨製程期間，添加多價陽離子。亦可例如藉由添加酸或酸性反應鹽原位生成多價陽離子。可添加多價陽離子，而不添加一價陽離子或結合添加一價陽離子。

根據一具體態樣，至少一種改質多醣之羧基由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和。較佳地，多價陽離子係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ，最佳地係選自呈懸浮液及/或溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式添加的 Ca^{2+} 。

可以相當於佔 CMC 之部分地或完全地中和的乾燥鹽總重量的 0.1 重量%至 5 重量%，較佳為 2 重量%至 3 重量%之量添加多價陽離子。添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量可佔水性礦物材料懸浮液中乾燥顏料固體總重量的 50 ppm 至 500 ppm，較佳為

200 ppm 至 300 ppm。

可以水性懸浮液、懸浮液或粉末且較佳呈懸浮液形式添加多價陽離子。

根據本發明之另一具體態樣，至少一種改質多醣之羧基係由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，該一或多種多價陽離子係藉由添加酸或酸性反應鹽原位形成。較佳地，酸為 H_3PO_4 或 H_3PO_4 之酸性反應鹽（諸如， Na_2HPO_4 ，較佳為 CaHPO_4 ）。

呈水溶液或懸浮液的形式添加 H_3PO_4 或 H_3PO_4 酸性反應鹽的量佔水性礦物材料懸浮液中乾燥顏料固體總重量的 50 ppm 至 500 ppm，較佳為 200 ppm 至 400 ppm。

根據本發明之一個示例性具體態樣，至少一種改質多醣之羧基係由在研磨步驟 d)之前或期間添加一或多種多價陽離子與一或多種一價陽離子的組合至水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中多價陽離子較佳係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ，最佳係選自呈懸浮液及/或溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式添加的 Ca^{2+} ，其中一價陽離子較佳係選自 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

步驟 d)

在本發明之方法的步驟 d)中，研磨步驟 c)中的水性礦物材料懸浮液。

根據一個具體態樣，欲研磨之懸浮液的水相環境之 pH 為 7 至 12，較佳為 8 至 11，更佳為 8.5 至 10.5。

根據本發明之較佳具體態樣，調整欲在步驟 d)期間研磨之懸浮液之固體含量，以使該懸浮液之固體含量佔懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%，較佳為 45 重量%至 60 重量%，更佳為 48 重量%至 58 重量%，且最佳為 50 重量%至 55 重量%。

可用熟習該項技術者所熟知的濕式研磨技術和研磨器進行研磨製程。例如在次級主體衝擊產生顯著改進的情況下，可用任何習知研磨裝置進行研磨步驟，該等習知研磨裝置亦即以下之一或多者：球磨機、棒磨機、振動球磨機、離心衝擊研磨機、立式珠磨機、磨碎機或熟習該項技藝者已知的其他此類設備。分批地或連續地、較佳為連續地進行研磨步驟 d)。

根據本發明之一個具體態樣，以 25°C 至 110°C、較佳為 37°C 至 70°C 的溫度進行研磨步驟 d)。

根據本發明之一個具體態樣，本發明方法不涉及在研磨期間使用或添加分散劑。

根據本發明之另一實施例，在製程步驟 c)及/或 d)之前、期間或之後添加分散劑。

根據本發明之又一視需要選用的具體態樣，在方法步驟 c)及/或 d)之前、期間或之後添加諸如碳酸鋁銨之羥基與羧基之交聯劑。

根據一個具體態樣，本發明之方法可直接導致自黏合顏料粒子之高固體含量懸浮液。事實上，本發明之方法使避免必需的濃縮步驟成為可能。

根據第二方面，本發明涉及可由根據本發明之方法獲得的自黏合顏料粒子懸浮液。此懸浮液包含高固體含量自黏合礦物顏料粒子，且較佳不含穩定劑及/或分散劑。

根據第三具體態樣，本發明之方法具有更高的研磨效率，亦即，獲得相同之粒度需要較少能量。

經由發明的方法獲得的自黏合顏料粒子可具有的 d_{50} 值可為 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 或 $0.4\ \mu\text{m}$ 至 $2\ \mu\text{m}$ 。對於 d_{50} 值在 $2\ \mu\text{m}$ 與 $0.4\ \mu\text{m}$ 之間的情況，使用 Sedigraph 5120 決定 d_{50} 值，對於 d_{50} 值在 $0.05\ \mu\text{m}$ 與 $0.4\ \mu\text{m}$ 之間以及 d_{50} 值在 $2\ \mu\text{m}$ 與 $15\ \mu\text{m}$ 之間的情況，使用 Malvern Laser Mastersizer 決定 d_{50} 值。

根據本發明之一個具體態樣，進行研磨步驟 d)，直到具有小於 1 之粒度的自黏合顏料粒子部分佔顏料粒子總重量的大於 5 重量%、較佳為大於 20 重量%、更佳為大於 60 重量%、更佳為大於 75 重量%且最佳為大於 85 重量%，由 Sedigraph 5120 量測。

改良的機械性質反映在黏合劑至礦物粒子表面的良好黏著力，此改良的機械性質允許在例如紙張應用之數個應用中使用本發明的自黏合顏料粒子。另外，良好的黏結性質（粒子間的黏合作用）在此類應用提供有利性質。

根據本發明之一個具體態樣，由本發明的方法獲得之自黏合顏料粒子懸浮液用於紙張、塑膠、油漆、混凝土及/或農業應用中。根據本發明之示範性具體態樣，可由本發

明的方法獲得之自黏合粒子懸浮液用於紙張，例如用於造紙機之濕端製程，較佳用於捲煙紙及/或塗佈應用中，或較佳用作對輪轉式凹版及/或平版及/或數位印刷的支持。更佳地，可由本發明的方法獲得之自黏合粒子懸浮液用於生產超級壓光紙及/或複印紙之濕端製程中的紙張。另一應用為塗佈樹葉及/或植物葉，以減少葉面暴露於日光和紫外線。

應瞭解有關用於製造自黏合顏料粒子之本發明的方法的如上所述之有利具體態樣亦可用於製備或界定本發明的懸浮液及其使用。換言之，如上所述之較佳具體態樣及該等具體態樣之任何組合亦可應用於本發明的懸浮液及其使用。

根據以下意欲說明本發明之某些具體態樣的非限定實施例，更好地理解本發明之範疇及關注點。

實施例

方法與材料

在下文中描述實施於實施例的材料及量測方法。

布絡克菲爾德黏度(Brookfield viscosity)

在自黏合顏料粒子懸浮液生成一小時後且在使用配備有適當轉軸的布氏黏度計 RVT 在室溫下以 100 rpm 攪拌一分鐘後量測自黏合顏料粒子懸浮液之布絡克菲爾德黏度。

粒度

使用美國 Micromeritics 公司的 Sedigraph 5120 量測自黏合顏料粒子的粒子分佈。方法與工具為熟習該項技藝者

已知的且常見用於決定填料與顏料的粒徑。在包含 0.1 重量 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中進行量測。使用高速攪拌器與超聲波分散樣品。

水性懸浮液的固體含量

根據以下設定，使用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 Moisture Analyser HR73 決定懸浮液固體含量（亦稱為「幹重」）：120°C 溫度、自動切斷 3、標準乾燥、5 g 至 20 g 懸浮液。

固有黏度

由 Schott AVS 370 系統決定固有黏度。樣品溶於 0.2 M NaCl 溶液中，且隨後用 NaOH 將 pH 調至 10。以毛細型 0a 在 25°C 執行量測，並使用 Hagenbach 修正對量測加以改正。

羧化度

藉由根據 Katz 等人編寫的「The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps」(Svensk Papperstidn., 1984, 6, 第 48-53 頁) 之電導滴定法決定羧化度。

白度(R457)及黃度指數量測

根據標準 TAPPI T452/ISO 247 決定白度及黃度指數。根據 DIN 54 502/TAPPI 75 決定光澤度。

PPS 粗糙度 ISO 8791-4

將紙張表面的幾何形狀定義為與理想的絕對平面的偏差度。表面越接近理想平面，紙張越光滑。量測方法(PPS)基於紙張表面與平坦的量測頭之間的漏氣之量測。在 PPS 粗糙度情況下，由定義的環圈量測微孔的深度。測定值越

大，紙張表面越「粗糙」。

1. 本發明獲得之顏料粒子的自黏合性質測試

錠劑壓碎試驗

此試驗係對顏料的自黏合能力的度量。此試驗是對壓碎由自黏合顏料漿料形成之錠劑所需要的力的度量。

為說明因此獲得之顏料粒子之自黏合特性的穩定性，使用膜濾製程配製錠劑。關於此點，使用由空心鋼管製造之高壓壓濾機裝置。此管頂部由蓋子封閉，在底部含有過濾膜。

將在實施例 1 至 5 獲得的容積為 80 ml 的懸浮液引入到高壓壓濾機的管子內。然後採用 15 bar 的恒壓，以能夠經由膜濾器除水，直到獲得 20 mm 厚的錠劑。

然後在 60°C 的溫度下對獲得的錠劑進行為期 2 天的乾燥。

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

然後以具有 2.0-2.1 cm 之直徑與 0.6-0.7 cm 之厚度的蝶形樣品的形式，使用盤磨機(Jean Wirtz, Phoenix 4000)研磨顏料粒子之類似圓柱形的固體錠劑。在標題為「Fluid transport into porous coating structures; some novel findings」(Tappi Journal, 83 (5), 2000, 第 77-78 頁) 的文件中描述此程序。

使用棒/平坦系統（具半球形端部），在配有 WN158988 控制部件的 Zwick-Roell 拉力機上對因此獲得的樣品進行抗壓碎性試驗。單元的力為 20 kN。

以 10 mm 以上的長度 3 ram/min¹ 的速度壓碎樣品。記錄壓碎錠劑所需的最大力。在表 1 中列出實施例 1 至 5 的結果。

實施例 1-對比實施例

此實施例之顏料粒子為可購自 omya 的 Hydrocarb 90。產物為天然 CaCO₃ 的漿料形式，且具有 78.0 重量%的固體含量。

Sedigraph 5120 量測的礦物顏料材料之粒度分佈如下：90 重量%為小於 2 μ m，65 重量%為小於 1 μ m，15 重量%為小於 0.2 μ m。

錠劑壓碎試驗提供 256 N 之最大力 F_{max} 。

實施例 2-本發明的實施例

來自挪威的天然 CaCO₃ 具有相當於 42 μ m 至 48 μ m 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO₃ 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素（可購自 Sigma Aldrich, No. 419273）用作聚合黏合劑。

羧甲基纖維素(CMC)之固有黏度為 327 ml/g，且取代度為 0.7。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO₃。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 4.7% 溶液，自此濾餅製備 50.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機 (Dynomill®, Bachofen, 瑞士) 在自來水 (15°dH) 中進行漿料的濕式研磨，直到達到 0.6 μm 的 d_{50} 值。

由 Sedigraph 5120 量測之礦物顏料材料的粒度分佈如下：95 重量%為小於 2 μm ，75 重量%為小於 1 μm ，13 重量%為小於 0.2 μm 。

錠劑壓碎試驗提供 1300 N 之最大力 F_{max} 。

實施例 3-本發明的實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 42 μm 至 48 μm 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素 (可購自 Sigma Aldrich, No. 419281) 用作聚合黏合劑。

羧甲基纖維素 (CMC) 之固有黏度為 460 ml/g，且取代度為 1.2。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 2.5% 溶液，自此濾餅製備 45.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機 (Dynomill®, Bachofen, 瑞士) 在自來水 (15°dH) 中進行漿料的濕式研磨，直到達到 0.6 μm 的 d_{50} 值。

由 Sedigraph 5120 量測之礦物顏料材料的粒度分佈如下：95 重量%為小於 2 μm ，75 重量%為小於 1 μm ，13

重量%為小於 0.2 μm 。

錠劑壓碎試驗提供 970 N 之最大力 F_{max} 。

實施例 4-本發明的實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 42 μm 至 48 μm 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素（可購自 Sigma Aldrich, No. 419311）用作聚合黏合劑。

羧甲基纖維素(CMC)之固有黏度為 460 ml/g，且取代度為 0.7。

使用具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式的天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 2.5%溶液，自此濾餅製備 45.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機（Dynomill®, Bachofen, 瑞士）在自來水(15°dH)中進行漿料的濕式研磨，直到達到 0.6 μm 的 d_{50} 值。

由 Sedigraph 5120 量測之礦物顏料材料的粒度分佈如下：95 重量%為小於 2 μm ，75 重量%為小於 1 μm ，13 重量%為小於 0.2 μm 。

錠劑壓碎試驗提供 2663 N 之最大力 F_{max} 。

表 1：錠劑壓碎試驗結果

實施例		備註	F_{max} [N]
1	對比	與聚丙烯酸酯共研磨	256
2	本發明	與 CMC 共研磨 (327	1 300

		ml/g; 0.7)	
3	本發明	與 CMC 共研磨 (460 ml/g; 1.2)	970
4	本發明	與 CMC 共研磨 (460 ml/g; 0.7)	2 663

從表 1 中列出的結果可清楚看出，與由相同製程但使用另一聚合黏合劑（亦即聚丙烯酸酯黏合劑）製備的顏料粒子相比，本發明顯示更佳自黏合能力。

2. 包含根據本發明自黏合顏料的紙張的機械強度性質測試

手抄紙製備與評定

手抄紙研究及紙張之機械強度性質後續的測試是對自黏合顏料黏合至諸如纖維素纖維之其他表面的能力的度量。

將 85% 預熱熱磨機械紙漿 (Thermo Mechanical Pulp; TMP) 及 15% 松木硫酸鹽紙漿精煉至 27 ° SR (Schopper-Riegler) 用於手抄紙研究。預熱熱磨機械紙漿與松木硫酸鹽紙漿的摻合物具有 80 ° SP。用 10 dm³ 的自來水稀釋（乾燥的）60g 紙漿摻合物，然後添加填料。填料係 25% 的 Intramax 50（黏土，可購自英國 Imerys International Ltd.）與 75% 的在實施例 5、6 或 7 中描述的產物的摻合物。攪拌懸浮液 30 分鐘。隨後，在使用 Rapid-Kothen 手抄紙成形機形成 52 g/m² 的助留劑和紙頁時添加 0.06%（佔幹重的比例）的聚丙烯醯胺 (Polymin 1530，購自德國 Ludwigshafen 的 BASF)。使用 Rapid-Kothen 乾燥機乾燥每一紙頁。藉由在加熱至 570°C 的馬弗 (muffle) 爐中燃燒四分之一的乾燥手

抄紙決定手抄紙中的填料含量。燃燒完後，將剩餘物傳送至乾燥器內，並冷卻剩餘物。在達到室溫時，量測剩餘物的重量，且質量係與四分之一乾燥手抄紙的初始量測的重量有關。實施例 6-8 中的填料含量為 41-42%。

使用 Voith 研光機研光紙頁至 0.95-1.05 PPS 的粗糙度。

手抄紙之機械強度性質的特點在於在乾燥手抄紙後根據 ISO 1924-2 與 SCAN-P80:98/TAPPI T541 之各別的抗張指數和內聚力。經測試的紙張之機械強度性質之結果列於表 2 中。

實施例 5-對比實施例

用於此實施例的顏料粒子可購自 Omya 的 Hydrocarb HO-ME。產物為天然 CaCO_3 的漿料形式，且具有 65.0 重量 % 的固體含量。

Sedigraph 5120 量測的礦物顏料材料之粒度分佈如下：85 重量 % 為小於 $2\ \mu\text{m}$ ，60 重量 % 為小於 $1\ \mu\text{m}$ ，20 重量 % 為小於 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

在此實施例中獲得之顏料粒子製備的手抄紙之量測到的抗張指數為 17 Nm/g，且量測到的內聚力為 560 kPa。

實施例 6-對比實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 $42\ \mu\text{m}$ 至 $48\ \mu\text{m}$ 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素(CMC)用作聚合黏合劑。羧甲基纖維素(CMC)之固有黏度為 179 ml/g，且取代度為 1.2。

製備羧甲基纖維素(CMC)黏合劑

214 g 市售的 CMC (可購自 ACROS Organics) 具有 250000 g/mol 的 M_w 、1.2 的羧化度及 774 ml/g 的固有黏度，該 CMC 在室溫下溶於 2460 ml 的水中並攪拌 12 個小時。隨後，將溶液加熱至 80°C，並逐滴添加 800 μ l 的 30 重量%之 H_2O_2 溶液。5 個小時後，逐滴添加 60 μ l 的此 H_2O_2 溶液。此後，以 1.5 小時的時間間隔逐滴添加 2 次又一 60 μ l 的此 H_2O_2 溶液。最後，在 80°C 溫度下攪拌溶液又一 1.5 小時。獲得的 CMC 黏合劑具有 179 ml/g 的固有黏度及 7 之 pH。

藉由將 9.9 重量%水溶液形式的已製備 2 重量%的 CMC 黏合劑添加至礦物顏料材料懸浮液以製備具 60 重量%固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機 (Bachofen, 瑞士) 在自來水 (15°dH) 中進行漿料的濕式研磨，直到達到 0.8 μ m 的 d_{50} 值。

由 Sedigraph 5120 量測之礦物顏料材料的粒度分佈如下：90 重量%為小於 2 μ m，65 重量%為小於 1 μ m，20 重量%為小於 0.2 μ m。

以此實施例中獲得之顏料粒子製備的手抄紙之量測到的抗張指數為 23 Nm/g，且量測到的內聚力為 610 kPa。

實施例 7-發明實施例

來自挪威的天然 $CaCO_3$ 具有對應於 42 μ m 至 48 μ m 之 d_{50} 值的細度，該天然 $CaCO_3$ 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素 (可購自 Sigma Aldrich, No. 419273) 用作聚合

黏合劑。

CMC 之固有黏度為 327 ml/g，且取代度為 0.7。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 4.7% 溶液，自濾餅製備 50.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機（Bachofen，瑞士）在自來水(15°dH)中進行漿料的濕式研磨，直到達到 0.6 μm 的 d_{50} 值。

由 Sedigraph 5120 量測之礦物顏料材料的粒度分佈如下：95 重量%為小於 2 μm ，75 重量%為小於 1 μm ，13 重量%為小於 0.2 μm 。

在此實施例中獲得之顏料粒子製備的手抄紙之量測到的抗張指數為 25 Nm/g，量測到的內聚力為 630 kPa。

表 2：受測試紙張的機械強度性質

實施例		備註： 聚合黏合劑(固有 黏度；羧化度)	抗張指數 [Nm/g]	內聚力 [kPa]
6	對比	與聚丙烯酸酯共 研磨	17	560
7	對比	與 CMC 共研磨 (179 ml/g; 1.2)	23	610
8	本發明	與 CMC 共研磨 (327 ml/g; 0.7)	25	630

從表 2 可清楚看出，以本發明的方法製備的自黏合顏料顯示出黏合至如纖維素纖維的其他表面的改良能力。由高於對比實施例 6 (17 Nm/g)與 7 (23 Nm/g)之抗張指數的本

發明的實施例 8 (25 Nm/g)之抗張指數說明此能力。另外，本發明的實施例 8 (630 kPa)之內聚力亦高於對比實施例 6 (560 kPa)與 7 (610 kPa)之內聚力。

3. 研磨效率

以下實施例意欲說明本發明之發明的方法之研磨效率。

實施例 8-對比實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 42 μm 至 48 μm 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素（可購自商標 Finnfix 5 旗下的美國亞特蘭大）用作聚合黏合劑。羧甲基纖維素 (CMC) 之固有黏度為 118 ml/g，且取代度為 0.7。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 4.7% 溶液，自此濾餅製備 50.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機（Bachofen，瑞士）在自來水 (15°dH) 中進行漿料的濕式研磨。重複循環六次。

Sedigraph 5120 量測的在球磨機研磨六次後獲得的粒子之粒度分佈如下：97 重量%為小於 2 μm ，68 重量%為小於 1 μm ，且 d_{50} 為 0.8 μm 。

實施例 9-本發明的實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 42 μm 至 48 μm

之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素（可購自 Sigma Aldrich, No. 419273）用作聚合黏合劑。

羧甲基纖維素(CMC)之固有黏度為 327 ml/g，且取代度為 0.7。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 4.7% 溶液，自此濾餅製備 50.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機（Bachofen，瑞士）在自來水(15°dH)中進行漿料的濕式研磨。重複循環六次。

Sedigraph 5120 量測的在球磨機研磨六次後獲得的粒子之粒度分佈如下：98 重量%為小於 2 μm ，87 重量%為小於 1 μm ，且 d_{50} 為 0.5 μm 。

實施例 10-本發明的實施例

來自挪威的天然 CaCO_3 具有對應於 42 μm 至 48 μm 之 d_{50} 值的細度，該天然 CaCO_3 用作礦物顏料材料，且羧甲基纖維素（可購自 Sigma Aldrich, No. 419311）用作聚合黏合劑。

羧甲基纖維素(CMC)之固有黏度為 460 ml/g，且取代度為 0.7。

以具有 70.0 重量%之固體含量的濾餅形式使用天然 CaCO_3 。藉由添加上述羧甲基纖維素之 2.0 重量%的 2.5% 溶

液，自此濾餅製備 45.0 重量%之固體含量的漿料。

使用直徑為 0.6 mm 至 1.0 mm 的矽酸鋁珠粒，以重複循環模式，用具有 0.6 公升容積之立式球磨機（Bachofen，瑞士）在自來水（15°dH）中進行漿料的濕式研磨。重複循環六次。

Sedigraph 5120 量測的在球磨機研磨六次後獲得之粒子之粒度分佈如下：99 重量%為小於 2 μm ，85 重量%為小於 1 μm ，且 d_{50} 為 0.5 μm 。

從此測試的結果明顯看出，與對比實施例（68 重量%）相比，本發明的方法提供的高的多的的小於 1 μm 之粒子部分（即分別為 87 重量%與 85 重量%）。藉由與對比實施例之 0.8 μm 之 d_{50} 相比的本發明實施例之 0.5 μm 之 d_{50} 證實此結論。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種用於製備自黏合顏料粒子之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供水性礦物顏料材料懸浮液；
- b) 提供至少一聚合黏合劑，其中該黏合劑包含至少一種改質多醣，該改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及具有範圍在 $> 300 \text{ ml/g}$ 至 500 ml/g 間之固有黏度；
- c) 混合步驟 b) 之該黏合劑與步驟 a) 之該水性礦物顏料材料懸浮液，並調整該所獲得之懸浮液之固體含量，以使該固體含量佔該懸浮液總重量的 ≥ 45 重量%至 95 重量%；及

d) 研磨步驟 c) 之該水性礦物材料懸浮液，

其中該礦物顏料材料係選自碳酸鈣、包含碳酸鈣之礦物、混合碳酸鹽基填料或其混合物。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種改質多醣係羧甲基纖維素。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c) 中添加至該水性礦物顏料懸浮液的該黏合劑之量為佔該懸浮液總重量的 0.1 重量%至 10.0 重量%。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該黏合劑呈溶液或乾料之形式，較佳呈具有黏合劑濃度佔該溶液總重量之 0.5 重量%至 50 重量%之水溶液形式。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該黏合劑僅由至少一種改質多醣組成。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該黏合劑僅由羧甲基纖維素組成。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該黏合劑由兩種或多種類型之改質多醣之混合物組成，其中至少一種類型的改質多醣具有範圍在 0.4 至 2.0 間之羧化度及範圍在 $> 300 \text{ ml/g}$ 至 500 ml/g 間之固有黏度。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中調整在步驟 c) 中獲得之該懸浮液之該固體含量，以使該固體含量佔懸浮液總重量的 45 重量%至 80 重量%。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧基藉由在該研磨步驟 d) 之前或期間添加一或多種多價陽離子至該水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中該等多價陽離子係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧基係藉由在該研磨步驟 d) 之前或期間添加一或多種多價陽離子至該水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，該一或多種多價陽離子係藉由添加酸或諸如 Na_2HPO_4 的酸性反應鹽原位形成。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧基係藉由在該研磨步驟 d) 之前或期間添加一或多種一價陽離子至該水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中該等一價陽離子係選自 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧基係藉由在該研磨步驟 d) 之前或期間添

加一或多種多價陽離子與一或多種一價陽離子的組合至該水性礦物顏料材料懸浮液而至少部分地中和，其中該等多價陽離子係選自 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ，其中該等一價陽離子較佳係選自 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中進行該研磨步驟 d)直到具有小於 $1\ \mu\text{m}$ 之粒度之自黏合顏料粒子部分佔該顏料粒子總重量的大於 5 重量%。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 c)及/或 d)之前或期間或之後添加分散劑。

15.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該包含碳酸鈣之礦物包含白雲石，且該混合碳酸鹽基填料係選自 i)與鎂相關之鈣、ii)與黏土相關之鈣、iii)與滑石相關之鈣、iv)滑石-碳酸鈣混合物、v)碳酸鈣-高嶺土混合物，或 vi)天然碳酸鈣與氫氧化鋁之混合物、vii)天然碳酸鈣與雲母之混合物或 viii)天然碳酸鈣與合成的或天然纖維之混合物或 ix)滑石-碳酸鈣共結構物或 x)滑石-二氧化鈦共結構物或 xi)碳酸鈣-二氧化鈦共結構物。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該碳酸鈣係經研磨天然碳酸鈣、沉澱碳酸鈣、改質碳酸鈣或其混合物。

17.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧化度範圍在 0.4 至 2.0 間。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧化度範圍在 0.5 至 1.8 間。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該至少一種改

質多醣之該羧化度範圍在 0.6 至 1.0 間。

20.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該羧化度範圍在 0.7 至 0.9 間。

21.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣之該固有黏度範圍在 320 ml/g 至 450 ml/g 間。

22.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該至少一種改質多醣具有 1 或更小之羧化度，以及範圍在 320 ml/g 至 450 ml/g 間之固有黏度。

23.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於 25°C 至 110°C 的溫度下進行該研磨步驟 d)。

24.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中分批地或連續地進行該研磨步驟 d)。

25.一種如申請專利範圍第 1 至 24 項中任一項之方法可獲得之自黏合顏料粒子懸浮液。

26.一種申請專利範圍第 25 項之自黏合顏料粒子懸浮液之用途，其係用於紙張、塑膠、油漆、混凝土及/或農業應用中。

27.如申請專利範圍第 26 項之用途，其中該自黏合顏料粒子懸浮液在捲煙紙及/或塗佈應用中用於造紙機的濕端製程，或用作對輪轉式凹版及/或平版及/或數位印刷的支持。

28.如申請專利範圍第 26 項之用途，其中該自黏合顏料粒子懸浮液用於減少植物葉暴露於日光和紫外線。

八、圖式：

(無)