

# 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：**97108378**

609D 370> (2006.01)

609D 7/1> (2006.01)

※申請日期：**97.3.10**

※IPC 分類：**608L 1/06 (2006.01)**

609D 11/10> (2006.01)

609D 113/10> (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含纖維素醚/網狀建構聚物流體膠增稠劑之改良塗料調配物

IMPROVED PAINT FORMULATIONS COMPRISING CELLULOSE

ETHER/NETWORK BUILDING POLYMER FLUID GEL THICKENERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商CP凱爾可美國公司

CP KELCO U.S., INC.

代表人：(中文/英文)

卡洛絲 尼維

NIEVES, CARLOS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國喬治亞州亞特蘭大市公園林圓環1000號

1000 PARKWOOD CIRCLE, SUITE 1000, ATLANTA, GA 30339, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬汀 凡 狄 維倫  
VAN DER WIELEN, MAARTEN
2. 菲爾 溫斯頓  
WINSTON, PHIL
3. 約翰 司瓦基  
SWAZEY, JOHN
4. 羅斯 克拉克  
CLARK, ROSS
5. 馬利 拉提能  
LAHTINEN, MAARIT

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 芬蘭 FINLAND

#### 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. 美國；2007年03月13日；11/717,418

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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】

本發明係關於塗料調配物，其因其中存在纖維素醚(例如羧甲基纖維素及/或羥乙基纖維素)與網狀建構聚合物(例如結冷膠、角叉菜膠等)之組合作為增稠系統而呈現經改良之效能特性。該組合容許該塗料調配物具有長期存放穩定性，同時使其具有與最終塗料調配物一致的有效流動性、平整性及其他重要性質。該纖維素醚與網狀建構聚合物之組合容許其中較低黏度之纖維素化合物賦予所要流變行為，同時亦容許具有上述其他所要特性。該等塗料組合物亦呈現經改良之霧化以供用該增稠系統之噴塗應用。

### 【先前技術】

增稠劑在多種產品中用於流變性控制之目的且尤其用於增加黏度及將搖變減黏性質賦予產品。用於水分散組合物(尤其乳膠塗料)之增稠劑需要相容性及穩定性。塗料為塗佈於基材上且乾燥形成連續膜以用於裝飾目的以及保護基材的表面塗層。消費產品塗料為風乾塗料且主要為塗佈於內表面或外表面的裝飾性建築塗料，其中該等塗料為足以流動並形成連續塗膜且隨後在周圍溫度下乾燥的流體。工業維護塗料為在工業環境中塗佈於基材以主要保護基材的類似塗料。噴塗塗料係使用霧化孔及推進劑用力塗佈，而非刷塗。

塗料通常包含有機聚合物黏結劑、顏料及各種塗料添加劑。在乾塗膜中，聚合物黏結劑起顏料黏結劑之作用且使

乾塗膜黏附於基材。該等顏料可為有機或無機顏料且在功能上可使乾塗膜具有蔽光性及顏色以及耐久性及硬度，但有些塗料含有很少或不含遮光顏料且可描述為透明或不透明塗層。塗料製備涉及添加塗料添加劑(例如殺生物劑、pH值控制劑、表面控制劑、發泡控制劑、顏料分散劑、濕潤劑)；添加顏料及研磨顏料；添加用於流變性控制的增稠劑及添加聚合物黏結劑。

乳膠塗料需要具有多種有效性質來使其適當使用。舉例而言，塗料應呈現流出儲存容器之適當流動性以及對刷之黏附性。塗佈於表面後，塗料應在表面上所留下之刷塗或滾筒刷軌跡內流動及平整以便形成其中無條紋之均勻塗層。此外，乳膠塗料應呈現快速的乾燥時間以防止任何重力引力使塗佈於直立表面之任何塗料在塗佈後順著目標基材流下或下垂。此外，依據使用者之預期若在完整目標表面上進行同樣刷塗則所得外觀將均勻且平整，故就所塗顏料與整個塗層而言，乳膠塗料應在目標表面上展現一致著色。最後，亦較佳地，當就地或在購買處將所要顏色初始混合後儲存時，乳膠塗料應呈現穩定性之傾向。因此，極不希望如以上所提及之該乳膠塗料發生相分離，若已發生相分離而未有效混合，則將很可能導致最終所塗之顏色不一致。

如上所述，由於乳膠聚合物中存在連續水相，因此乳膠塗料必須含有分散劑及增稠劑以促進顏料之充分懸浮以及適當的塗佈流變性及流動性。儲存期間塗料之黏度必須足

夠高以防止沈澱，且亦易於藉由施加剪切力來降低以均勻散布及流動。乳膠塗料通常呈現搖變減黏之流變性，以使塗料能夠易於藉由刷塗或滾塗或噴塗加以塗佈。在直立壁上，搖變減黏性能夠使所塗塗料流動成連續光滑之塗膜而不下垂。

多年來，選用於乳膠塗料之增稠劑為纖維素衍生物，包括單獨羧甲基纖維素(CMC)、羥乙基纖維素(HEC)、乙基羥乙基纖維素(EHEC)、甲基纖維素(MC)、甲基羥乙基纖維素(MHEC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)醚及其摻混物。該等聚合物使塗料之水相變稠且使塗料整體之黏度增加。該等聚合物尤其適用於增加高剪切速率下塗料之黏度。

然而，該等聚合物在靜止狀態下或在低剪切速率下一般不產生高黏度(此與塗料調配物之懸浮能力有關)，其一般亦不使亦適用於懸浮的塗料具有屈服值。近年來已使用締合型增稠劑，包括疏水性改質之羥乙基纖維素及具有由胺基甲酸酯鍵連接之末端疏水物的疏水性改質之聚乙二醇(HEUR)。該等系統自身締合且/或與黏結劑締合以產生優良的流動性及平整性，但不能有效地使顏料懸浮或控制塗料之垂度。所有該等增稠劑可提供各種程度之塗佈性質，包括抗滾筒飛濺性及流動性及平整性，但上述聚合物均不能特別優良地向塗料提供桶內穩定性(in-can stability)或提供垂度控制。其他聚合物可提供該等益處，但通常以損失其他特性作為代價。舉例而言，三仙膠(xanthan gum)可提供優良的桶內懸浮性及垂度控制，但亦影響塗料之流動性

及平整性且使成本增加，因此其用途主要限於紋理塗料。已使用各種纖維素醚與疏水性改質之締合型增稠劑之組合，但其亦有缺點，例如脫水收縮及不良的懸浮性質(尤其在高溫下)。

因此，非常需要在不明顯不利影響流動性及平整性的情況下改良以往所使用之增稠系統(尤其針對顏料懸浮性及垂度控制)。本發明經由纖維素醚與具有補充網狀建構聚合物(諸如一非限制性實例：結冷膠)流體膠之膠機構之締合提供所要流變性。

### 【發明內容】

本發明之一獨特優點為，添加少量結冷膠及纖維素醚來對乳膠塗料調配物有效提供可接受程度之效能，而其他增稠系統提供該等特性之某些類別而非全面可接受性(across-the-board acceptability)程度之改良。本發明之另一優點為具有少量與纖維素醚偶合之結冷膠之該塗料增稠系統改良以其增稠之噴塗塗料調配物霧化的能力。

大體上，現已確定可使用普通增稠劑及低含量的膠凝聚合物製備適於塗料調配物之有用摻混物。舉例而言，CMC、HEC、HPMC、HPC、MC、其他纖維素醚與低濃度之低醯基或高醯基結冷膠之摻混物可為多種塗料系統提供理想的流變性。此技術係藉由使用低含量之膠凝聚合物完成。選擇含量從而使膠凝聚合物之濃度過低而不能製成連續膠，或即使有連續膠形成，其亦極不牢固且易以機械分裂為流體。對於低醯基及高醯基結冷膠，以目標塗料調配

物之總調配物重量計，此濃度通常在0.025-0.2%範圍內。在一潛在較佳之實施例中，已測定低醯基結冷膠流體膠與羧甲基纖維素(CMC)組合作用尤其良好。在另一潛在較佳之實施例中，低醯基結冷膠與羥乙基纖維素(HEC)組合作用良好。

因此，本發明涵蓋一種包含以下各物之塗料調配物：至少一種黏結劑、至少一種溶劑、至少一種顏料及包含至少一種纖維素醚及至少一種網狀建構聚合物的增稠系統，其中纖維素醚之量與網狀建構聚合物之量之比為4:1至40:1，較佳為4:1至20:1。本發明亦涵蓋一種包含以下各物的塗料調配物：至少一種顏料、至少一種黏結劑、至少一種溶劑及由至少一種纖維素醚及至少一種網狀建構聚合物組成的增稠系統，其中該增稠系統以總體塗料調配物之重量計係以0.1至5%之量存在，其中同包含相同組分不存在該網狀建構聚合物之塗料調配物所呈現之性質一樣，該塗料調配物呈現較高之垂度等級、至少15%之黏度增幅，及在25°C下經歷包裝穩定性測試7週之後與之相等或經改良之脫水收縮控制水準[其中本發明以%表示的黏度增幅定義為： $(\text{本發明系統在 } 0.3 \text{ rpm下之黏度之布絡克菲爾德讀數 (Brookfield reading)} - \text{參考塗料在 } 0.3 \text{ rpm下之黏度之布絡克菲爾德讀數}) \times 100\% / (\text{參考塗料在 } 0.3 \text{ rpm下之黏度之布絡克菲爾德讀數})$ ，其中參考塗料不含有網狀建構聚合物部分且具有與本發明系統(含有纖維素及網狀建構聚合物)相等之斯托默黏度(Stormer viscosity)或與之相等之ICI黏度，

且其中記錄在0.3 rpm下由較高剪切速率所產生的數值，如下文更詳細描述]。

### 【實施方式】

如上所述，本發明係基於以下確定：將少量膠凝聚合物（亦即高醯基結冷膠或低醯基結冷膠）與纖維素醚增稠劑組合可提供適於塗料調配物之增稠系統，該增稠系統具有與該等塗料之非常需要之多種特性相符的優良特性。所要增稠劑與膠之組合可在不使塗料調配物膠凝至簡單混合不能有效地將該組合物解膠凝（de-gelling）之程度的情況下形成具可靠黏度之改質系統。因此結冷膠組分以流動能力而非作為膠凝劑起作用，以保持基於纖維素醚之增稠劑之流動性，又保持膠凝系統之諸多益處，從而促成上文概述及下文更詳細論述之所要性質。

一般而言，不意欲限於任何特定科學原理，咸信，在包括纖維素醚增稠劑之塗料調配物內包括少量網狀建構聚合物（亦即結冷膠）可同時賦予塗料平穩的流動性與良好的懸浮能力。已知纖維素醚在傾注後具有平穩的流動性，但僅可疑的懸浮能力。網狀建構聚合物（結冷膠、角叉菜膠等）皆僅呈現優良的懸浮能力；然而，該等材料當傾注時亦呈現結構化紋理。因此，在包含網狀建構聚合物增稠劑之塗料調配物中，儘管該調配物中所存在之顏料及其他固體組分可呈現優良的懸浮特性，但調配物自身不會平穩流動或如塗料所要的那樣平穩流動。在此情形下，舉一例而言，塗料在塗佈期間不易遍布目標區域且因應用鬃刷而在表面

加工處理中呈現明顯紋路。同樣，在僅用纖維素醚增稠系統之情況下，塗料調配物中之固體將呈現相當不良的懸浮，但塗料調配物呈現平穩的流動。因此現發現，經改良之流動性及優良的懸浮性質為纖維素醚/網狀建構聚合物(結冷膠等)增稠系統優於僅包括纖維素醚或網狀建構聚合物之先前系統的獨特優點(以及其他多種特性)。

本發明調配物之增稠系統組分包括纖維素醚及網狀建構聚合物。下文更詳細地列舉並描述潛在較佳之組分：

羧甲基纖維素係由先前已存在羥基之纖維素(例如棉絨或木漿)藉由引入羧甲基醚基團製備。

纖維素結構含有哌喃葡萄糖基單元，纖維素結構含有哌喃葡萄糖基單元，其各具有三個能夠醚化形成羧甲基的羥基位點。因此，若所有位點皆反應，則CMC之取代度(DS)為3.0。實際上DS通常介於0.5與1.5之間。CMC之分子量通常在約30,000至1,000,000道爾頓(Dalton)範圍內。若以1%溶液使用，則25°C下之黏度將展現10-50,000 mPas之典型黏度。

CMC(以及其他纖維素醚)溶液可展現不同的流變行為；通常不僅獲得擬塑性行為(pseudoplastic behavior)，且甚至系統在低莫耳質量(及/或低濃度)下亦可為牛頓流體(Newtonian)。加熱時，溶液變稀，而冷卻後，其變稠。由於CMC之陰離子性質及羥基之存在，因此將存在不同類相互作用(相互間、內部及與其他添加劑之相互作用)。視諸如電解質條件(類型及含量)及取代型式(DS及DS-分布)之

參數而定，系統亦可展現搖變減黏行為。羥乙基纖維素(HEC)為易溶於冷水或熱水中之非離子型纖維素醚。其用於製備具有寬範圍黏度(與HEC之分子量成比例)的溶液。HEC在各種工業應用(諸如水基塗料、黏接劑、乳液聚合物、牙膏、化妝品及建築產品)中常用作增稠劑、保護膠體、黏結劑、穩定劑及懸浮劑。

棉絨或木漿可用作製備HEC之原料及氧化乙烯。HEC係藉由使氧化乙烯與組成纖維素鏈之脫水葡萄糖單元之反應性羥基反應而製備。藉由氫氧化鈉將纖維素中各脫水葡萄糖單元之三個羥基活化。隨後，將該等基團用氧化乙烯醚化以形成纖維雙糖羥乙基醚。在預先經取代之羥基處反應的氧化乙烯可聚合形成側鏈。將反應產物純化並研磨成細粒狀粉末。

HEC之分子取代或MS為以上述兩種方式與纖維素中之各脫水葡萄糖單元連接之氧化乙烯的平均莫耳數。市售HEC之取代度為0.8-1.2(DS)及MS為1.5-3。HEC溶液展現擬塑性行為且具有極高黏度之HEC溶液可展現某種搖變減黏性。大部分HEC產物不僅可溶於水中，且亦可溶於水含量高於40%之水與水可混溶有機溶劑之混合物中。

結冷膠為由伊樂藻鞘氨醇單胞菌(*Sphingomonas elodea*; ATCC 31461)醱酵所製備的雜多醣。結冷膠可以各種商品名(包括KELCOGEL®、KELCOGEL AFT及KELCOGEL LT100)購自CPKelco U.S. Inc.。製備結冷膠之方法包括美國專利第4,326,052號及第4,326,053號中所述之

彼等方法。其可用於多種膠凝、紋理、穩定及成膜應用中，尤其可在食品、個人護理產品及工業應用中用作膠凝劑。

結冷膠之初級結構係由線性四糖重複結構組成。每個重複單元包含四(4)個糖單元：1,3- $\beta$ -D-葡萄糖；1,4- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸；1,4- $\beta$ -D-葡萄糖及1,4- $\alpha$ -L-鼠李糖。兩個醯基取代基(乙酸酯及甘油酸酯)係以其天然形式或高醯基形式存在。結冷膠分子量的範圍可為約400,000至700,000道爾頓。該等膠以含有約10至15重量%水的自由流動粉末形式供應。

美國專利第4,326,053號中所述之去醯化結冷膠(雜多醣S-60)係藉由使伊樂藻鞘氨醇單胞菌在適當條件下在適當醱酵培養基中醱酵來製備，且其後用KOH將pH值調整至10，且使溫度在90-95 $^{\circ}$ C下維持15分鐘。接著用稀HCl或稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將pH值降至6-8，且使用典型的過濾及沈澱步驟將膠回收。分子量範圍通常在400,000至600,000道爾頓之範圍內。

可使用低濃度之兩種形式之結冷膠製備"流體膠"。結冷膠"流體膠"為已在膠凝過程中或在膠凝之後經受剪切的弱膠凝系統。施加剪切力使正常膠凝中斷且產生平滑、均勻、可傾注的"結構化液體"。該等流體膠可極其有效地使多種材料(包括用於塗料及塗層中的不溶性礦物質)懸浮，又易噴塗。其視結冷膠之等級及其他成分之性質而透明或不透明。

可製備流體膠之結冷膠濃度範圍占水重量之0.025至0.2%。較高濃度一般會產生破裂的膠，其多為粒狀且不能平穩流動。流體膠可用低醃基結冷膠(例如KELCOGEL AFT)或高醃基結冷膠(例如KELCOGEL LT100)製備。在低醃基結冷膠之情況下，需要添加電解質；若電解質為二價金屬鹽，則需要極低的濃度(低至1 mM  $\text{Ca}^{2+}$ )。舉例而言，低醃基結冷膠流體膠在5 mM  $\text{Ca}^{2+}$ (0.02%  $\text{Ca}^{2+}$ )下提供特別良好的屈服展延。單價鹽需要更高的濃度(約為二價離子濃度之20倍)以獲得良好的屈服值。舉例而言，使用NaCl時，可以1% NaCl(0.4%  $\text{Na}^+$ )獲得良好的屈服值。相比之下，高醃基結冷膠一般不需要其他離子(除防腐劑或軟化水所提供之離子外)以提供顯著的屈服值。由於高醃基結冷膠在鹼性pH值下會隨時間去醃化，且引起穩定性問題，因此對於pH值為8或8以上的調配物，通常以低醃基結冷膠較佳。然而，兩種形式結冷膠在pH 3-7範圍內均可形成穩定流體膠，而低醃基形式在低於3之pH值範圍內同樣較佳。

在具有低醃基結冷膠之HEC或CMC之較佳例子下，HEC或CMC提供高剪切黏度，而低醃基結冷膠向調配物提供低剪切速率下之高黏度及真屈服點。該低剪切速率下之高黏度及屈服值之存在可向顏料提供卓越的懸浮性，且因此改良桶內穩定性。當包括結冷膠組分(如上所述)後可有利地獲得調配物之平滑質地時，亦可以適當程度改良垂度控制。低分子量HEC或CMC之組合可提供足夠的流動性及平

整性，同時仍維持所要的桶內穩定性及垂度控制。換言之，具有HEC或CMC及低醯基結冷膠的摻混物具有以下優點：在高剪切速率(在藉由毛刷或滾筒塗佈塗料期間所遇到之速率)下不改變纖維素流變性，同時在靜止狀態下或在低剪切速率下所賦予的黏度比僅含纖維素單一者高得多。此外，若含有結冷膠時，與具有具類似斯托默黏度之僅含纖維素的系統相比，顏料研磨期間混合容器壁上之飛濺大幅減少。

已發現，將結冷膠與羧甲基纖維素或羥乙基纖維素以1:4至1:20之重量比組合可將上述非常需要之性質賦予乳膠塗料組合物。該增稠組合之一優點為，與存在結冷膠或纖維素醚中之任一者而無另一者相比，用該組合引起之黏度改變(尤其對於乳膠塗料系統)更顯著。該塗料增稠組合之另一優點為，由此提供多種所要塗料特性之改良，舉例而言，與纖維素對照物相比，包括該組合之所得乳膠塗料調配物呈現經改良之垂度控制、較少飛濺及有效的耐擦洗性。該塗料增稠劑組合之又一優點為，所得塗料在長期儲存後不會呈現任何明顯的顏料沉降或沈澱。

因此，本發明涵蓋一種包含以下各物之塗料調配物：至少一種顏料、至少一種黏結劑、至少一種溶劑，及纖維素醚與至少一種網狀建構聚合物之組合，該纖維素醚選自由以下各物組成之群：單獨羧甲基纖維素(CMC)、羥乙基纖維素(HEC)、乙基羥乙基纖維素(EHEC)、甲基纖維素(MC)、甲基羥乙基纖維素(MHEC)、羥丙基甲基纖維素

(HPMC)醚及其混合物，且該網狀建構聚合物選自由以下各物組成之群：結冷膠、ι角叉菜膠、κ角叉菜膠或其摻混物、高或低甲氧基果膠或其摻混物、褐藻酸鹽、瓊脂、明膠等，或其摻混物，其中纖維素醚與網狀建構聚合物以調配物之總重量計係以約0.1至約5%之總量存在，且兩組分之比率分別為4:1至約40:1(較佳至約20:1)。

已發現，藉由使用少量網狀建構聚合物(較佳(但不一定)又為結冷膠)，亦可使用較低黏度等級之纖維素醚使所塗目標基材獲得經改良之流動性、平整性、飛濺性。該組合使乳膠塗料具有優良的黏度構造且進一步幫助顏料懸浮。本發明之該等及其他優點將藉由參考實施方式及說明性實例而更顯而易見。

如上所述，網狀建構聚合物與纖維素醚之特定組合可(藉由刷塗、滾塗或噴塗方式)將非常需要之性質賦予乳膠塗料調配物。

結冷膠之實例為購自CPKelco US, Inc之KELCOGEL<sup>®</sup>、KELCOGEL AFT、KELCOGEL CG-LA、KELCCOGEL CG-HA及KELCOGEL LT100。羧甲基纖維素(CMC)之實例為購自CPKelco Oy或CPKelco BV之FINNFIX<sup>®</sup>及Cekol<sup>®</sup>。羥乙基纖維素(HEC)之實例為購自Dow Chemical之CELLOSIZ<sup>®</sup>ER4400及購自Aqualon之NATROSOL<sup>®</sup> 250HBR。角叉菜膠之實例為購自CPKelco US, Inc之各種GENUGEL<sup>®</sup>及GENUVISCO<sup>®</sup>產品。其他網狀建構聚合物之實例包括果膠(購自CPKelco US, Inc.之各種GENU產品)、褐藻酸鈉(可以

Kelgin之商品名購自ISP)、瓊脂及明膠，以及其他多種聚合物。

根據本發明，該組合最初在乳膠塗料外部形成，或可能依序添加至目標組合物中(首先添加任一組分)，以便賦予其所要性質。

該塗料調配物內可存在多種組分，包括乳膠、顏料及溶劑，以及聚結劑，及其他組分。增稠劑之含量由塗料所要之流變性質決定。任何固體組分(顏料等)之形式均不受限制；然而粉末、顆粒、薄片或丸粒尤其適當。

塗料通常用其顏料體積濃度(PVC)表徵，該顏料體積濃度為乾塗膜中顏料與總固體之體積關係。通常以百分比表示的PVC為顏料總體積除以乾膜中顏料與黏結劑之總體積。本發明之水性塗料之PVC最小值較佳為約15%。最大值較佳為約85%，且最佳為約80%。顏料及黏結劑之典型含量視塗料類型(亦即光澤、半光澤及無光或亞光毛面)而定。

顏料及黏結劑之典型含量視塗料類型(亦即光澤、半光澤及無光或亞光毛面)而定。半光澤及無光之實例應足以得到典型含量。

適當的顏料及填充劑包括先前技術中已知之彼等物，如可自例如Luckert, Pigment+Fullstoff Tabellen, 第5版, Laatzen, 1994中得到。就白色無機顏料而言，尤其應提及氧化物，諸如二氧化鈦、氧化鋅(ZnO, 鋅白)、氧化鋇、碳酸鹽(諸如鉛白)、硫酸鹽(諸如硫酸鉛)及硫化物(諸如硫

化鋅)及鋅鋇白(lithopone); 二氧化鈦尤其較佳。就彩色無機顏料而言, 應提及選自由以下各物組成之群的彼等物: 個別無機化合物形式或混合相形式之氧化物及氫氧化物, 尤其氧化鐵顏料、氧化鉻顏料及具有金紅石或尖晶石結構之混合相氧化顏料, 亦及鈇酸鈹、鎘、硫化鈷、鉻酸鹽、深藍及鐵藍顏料。氧化鐵顏料之實例為色彩索引(Colour Index)顏料黃42、顏料紅101、顏料藍11、顏料棕6及透明氧化鐵顏料。氧化鉻顏料之實例為色彩索引顏料綠17及顏料綠18。混合相氧化顏料之實例為鎳鈦黃及鉻鈦黃、鈷綠及鈷藍、鋅鐵棕及鉻鐵棕, 亦及鐵錳黑及尖晶石黑。

較佳有機顏料之實例為單偶氮、雙偶氮、色澱偶氮、 $\beta$ -萘酚、萘酚AS(Naphiol AS)、苯并咪唑酮、雙偶氮濃縮物、偶氮金屬錯合物、異吲哚啉及異吲哚啉酮(isoindolinone)系列, 以及多環顏料, 諸如選自酞菁(phthalocyanine)、喹吡啶酮(quinacridone)、芘(perylene)、派瑞酮(perinone)、硫靛藍(thioindigo)、蔥醌(anthraquinone)、二噁嗪(dioxazine)、喹吡啶酮(quinophthalone)及二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)系列。色澱染料亦適用, 諸如含有磺酸或羧酸基團之染料之Ca、Mg及Al色澱, 亦及碳黑, 出於本說明書之目的, 將該等染料視為顏料且其中多種染料可自例如色彩索引(第2版)獲知。尤其應提及由爐黑方法所獲得之酸性至鹼性碳黑, 亦及表面經化學改質之碳黑, 例如含有磺基或羧基之碳黑。

應提及的黑色無機顏料之實例包括如上已述之彼等顏料，以及彩色無機顏料，尤其黑色氧化鐵、尖晶石黑色及黑色混合相氧化顏料。

填充劑尤其包含除所提及之顏料之外的物質，該等物質主要為淺色且對組分b)之黏結劑具有惰性。填充劑具有比上述白色顏料低之光學折射率尤其較佳。可提及之無機填充劑之實例包括碳酸鹽，諸如白堊、方解石或白雲石，例如二氧化矽(經研磨之石英)、天然或合成二氧化矽；矽酸鹽，諸如滑石粉、高嶺土或雲母；及硫酸鹽，諸如重晶石或硫酸鋇。有機填充劑之實例包括聚合物粉末及已知為空心球體之彼等物質。

塗料調配物視需要可包含表面活性劑、消泡劑及例如防泡劑及水軟化助劑作為添加劑。根據本發明，無需對選擇用作表面活性劑之適當化合物強加任何限制。其較佳用於使細粉狀顏料及填充劑顆粒在固體組分之製備期間及/或在成品塗料及塗層材料本身中具有物理穩定性。所用表面活性劑較佳為如商業常用塗料及塗層材料中廣泛使用的分散劑、濕潤劑及乳化劑。具體而言，其在性質上可為非離子型、離子型、陽離子型或兩性及單體或聚合物型表面活性劑。較佳分散劑包括可藉由將含有酚OH之芳烴與甲醛及NH-官能基縮合所獲得的烷氧基化(oxalkylation)產物；水溶性聚異氰酸酯加合物，其含有親水性聚醚鏈且較佳具有1.0重量%之最大異氰酸酯基含量，含有30-99.5重量%排列於聚醚鏈內且作為單官能醇併入的氧化乙烯單元，且具

有每100公克聚異氰酸酯加合物0-200毫當量之離子基含量；水溶性無機鹽，尤其鹼金屬及鹼土金屬及其他金屬亦及銨之硼酸鹽、碳酸鹽、矽酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硒酸鹽、氯化物、氟化物、磷酸鹽、硝酸鹽及鋁酸鹽；由重複丁二醯基單元組成的聚合物，尤其聚天冬胺酸；及非離子型、陰離子型、陽離子型或兩性化合物(諸如非離子型烷氧化物、烷基醇醯胺、酯、氧化胺及烷基多糖苷(僅舉例而言))。

該等塗料調配物中亦可使用其他增稠劑，諸如糊精或環糊精、澱粉及澱粉衍生物(尤其降解或部分降解之澱粉)、三仙膠、聚丙烯酸酯、聚醚多醇或聚胺基甲酸酯衍生物、乙酸乙烯酯之部分水解聚合物(較佳聚乙醇)(其水解程度超過70%)及/或乙烯醇共聚物(乙酸乙烯酯與烷基乙烯酯之共聚物較佳，其經部分或完全皂化)，亦及聚乙醇本身、N-乙烯基吡咯啉酮之聚合物，或與乙烯酯之共聚物。

該等塗料調配物內亦可包括某些適當的搖變減黏劑。該等搖變減黏劑包括(不限於)葉狀矽酸鹽、熱解二氧化矽，及基於例如高分子質量聚烯烴、氫化蓖麻油、聚醯胺、聚丙烯酸酯的有機化合物。基於尿素亦及丙烯酸酯共聚物微粒之低分子質量半結晶有機化合物亦適用，其在所要塗料及塗層材料中形成微膠。

亦可添加適當的消泡劑及防泡劑，又諸如(不限於)產物包括：基於天然油類或礦物油之彼等物、視需要經化學改質之醇及經化學改質之聚矽氧及二氧化矽材料。

除上述添加劑外，塗料調配物亦可包括其他標準塗料添加劑及佐劑，諸如水軟化劑、pH值調節劑，另外成膜助劑及平整助劑、乾燥劑(催乾劑)、防結皮劑(anti-skinning agent)、防汙劑、UV保護劑及穩定劑、殺生物劑、木材防腐劑及其類似物。

乳膠組分可為任何標準類型且可包括其他黏結劑材料。適當黏結劑包括有機化合物與無機化合物。根據本發明，不存在對該等化合物之限制。較佳有機黏結劑為具有水溶性、水可分散性或水可乳化之天然、經天然改質或合成的常見成膜化合物。合成黏結劑為(例如)基於丙烯酸、乙烯、苯乙烯或異氰酸酯單體之聚合物亦及其混合物及共聚物。尤其可提及纖維素衍生物作為經天然改質之黏結劑。

可提及之天然黏結劑包括天然樹脂，諸如松香或蟲膠、天然油類(尤其含有飽和脂肪酸或含有各種不飽和度之油類，該等油需要時可氧化性乾燥，諸如亞麻子油、蓖麻油(ricinene oil)、豆油、蓖麻油(castor oil)及其類似物)、地瀝青、柏油或瀝青。

經天然改質之黏結劑尤其為經化學改質之天然樹脂，例如松香-順丁烯二酸酯樹脂，亦及經改質之油類，例如稠油類、異構化油類、苯乙烯化油類及丙烯酸化油類；環狀油類；亦及順丁烯二酸酯油類、胺基甲酸酯油類及分解油類(factorized oil)。其他經天然改質之黏結劑為纖維素衍生物，諸如硝酸纖維素、有機酸纖維素酯，亦及經改質之天然橡膠，諸如環狀橡膠及氯化橡膠。

合成黏結劑之實例為藉由使雙官能性或更高官能性醇與多官能性飽和脂族、環脂族或芳族羧酸及/或其酸酐聚酯化所得的飽和聚酯；羥基官能性聚酯與羧基官能性聚酯皆適用。

此外，可提及不飽和聚酯(需要時可與單體甲基丙烯酸酯進行自由基共聚合)、烯丙基化合物、其他不飽和單體(尤其苯乙烯)，亦及輻射固化之不飽和丙烯酸酯樹脂，諸如聚酯、聚醚、環氧化物及胺基甲酸酯丙烯酸酯。

其他合成有機黏結劑為醇酸樹脂(經脂肪酸、脂肪油類或高級合成羧酸改質的聚酯)亦及經化學改質的醇酸樹脂，實例為苯乙烯化、丙烯酸化、胺基甲酸酯化、經聚矽氧改質、經聚醯胺改質及經樹脂改質的醇酸樹脂，亦及尤其分子中具有永久親水性聚醚鏈之水可稀釋醇酸樹脂(例如基於可中和短油及中油之羧酸型醇酸樹脂、具有低酸值之自乳化烷基樹脂)，亦及可藉助界面活性劑乳化的醇酸樹脂。

其他適用的有機黏結劑包括均聚物及共聚物形式之丙烯酸樹脂(聚丙烯酸酯)，例如苯乙烯丙烯酸酯，亦及聚丙烯酸多元醇。水可稀釋丙烯酸樹脂尤其較佳。

該等塗料調配物內亦可包含溶劑。較佳溶劑包括水溶性溶劑或水可混溶性溶劑。溶劑可用作乳膠及/或黏結劑組分之共溶劑或用作改良塗料及塗層材料之乾燥及成膜性質的助劑。不同溶劑之混合物亦適用，且適當時，亦可使用沸點超過250°C之高沸點聚合物溶劑。根據本發明，不存

在限制所用溶劑。然而，較佳為先前塗料及塗層材料技術中所用的彼等溶劑。該等溶劑尤其包括來自由以下各物組成之群的化合物：脂族烴、環脂族烴或芳族烴及萘烴，亦及醇、二醇醚及聚二醇醚、酯及酮。胺類溶劑亦適用，尤指彼等以第一胺、第二胺及第三胺、脂族胺亦及芳族胺或環脂族胺為主之溶劑，及其混合物及衍生物。

適當時引入本發明之系統內之溶劑量係隨所要加工性質以及所使用塗料及塗層材料，及施用之環境問題所引導。一般而言，溶劑應與塗層材料相容且當塗佈時，可在特定成膜條件下可發。上述溶劑亦可用作塗料及塗層材料之稀釋劑或增量劑。以該系統計，溶劑含量較佳小於55重量%，尤其小於30重量%。

通常，以總組合物重量計，乳膠塗料含有約10至50%乳膠、約10至50%不透明顏料(例如TiO<sub>2</sub>、黏土、碳酸鈣、二氧化矽等)及約0.1至2%分散劑/界面活性劑(例如聚丙烯酸酯、三聚磷酸鉀、2-胺-2-甲基-1-丙醇，等)。此外，塗料調配物亦可包括4.9至98.9重量%、尤其10至80重量%之水，及(適當時)水溶性溶劑或水可混溶溶劑。本發明之增黏效果視纖維素醚之分子量及添加至塗料中之量而定。通常，以總組合物重量計，纖維素醚/結冷膠組合之量將在0.05%至5%、較佳0.1%至1.0%範圍內。

然而，一般而言，由於塗料調配物就溶劑及固體以及其在塗料調配物中之比例而言可顯著不同(亦即光澤型及半光澤型)，因此本發明之塗料及塗層材料較佳含有任何標

準量之該等組分。重要問題為選擇具有上述比率之適當纖維素醚/網狀建構聚合物增稠劑系統。依照所述，塗料組分之寬範圍潛在比例反映如下：1至95重量%、尤其5至70重量%之至少一種固體顏料，及0.1至60重量%、尤其1至30重量%之黏結劑/乳膠組分，及0.1至5重量%之本發明增稠系統。此外，塗料調配物亦可包括4.9至98.9重量%、尤其10至80重量%之水，及(適當時)水溶性溶劑或水可混溶溶劑。該等僅為依循準則，然而，多種不同配方亦可能。該等寬範圍內包括PVC之量。

### 本發明之較佳實施例

本發明塗料調配物之某些實施例係根據以下非限制性實例製備。

#### 製備黏性流體膠

如下遵循三種不同方法製備增稠系統流體膠：

方法A：(與低醯基結冷膠或高醯基結冷膠)熱混合

將Finnfix 2000: KELCOGEL® CG-LA或FINNFIX® 2000: KELCOGEL LT100-HA粉末乾混且在周圍溫度(約25°C)下在混合下將其添加至去離子水中。將內含物加熱至90°C且在混合下保持5分鐘。將5 mM Ca<sup>++</sup>(如CaCl<sub>2</sub>)或1% NaCl添加至混合物中且接著不經混合而冷卻至約25°C，此時恢復適度混合以形成弱膠，添加殺生物劑，且將流體膠置放於容器中以在製造過程之任何時間點(例如在顏料分散之後或添加乳膠黏結劑之後)添加至塗料中。

方法B：在顏料研磨開始時(與低醯基結冷膠)冷混合(原

位)

將足夠自來水添加至標準塗料處理容器中以使鈦顏料分散，且接著將等於0.20 wt%(以水之重量計)之量的檸檬酸鈉與Kelcogel CG-LA粉末一起乾混且在混合下添加至水中。將纖維素膠(例如Finnfix 2000(CMC))於丙二醇中製成漿液且接著添加至水中，以使得總膠組合為0.4-0.53 wt%(以塗料總重量計)且CMC：結冷膠之比率在8:1與10:1之間。將膠摻混物用高速分散器(例如Cowles溶解機)混合30分鐘。接著添加其他液體成分及顏料並使其分散。當顏料分散完成時，在混合下添加10 mM Ca<sup>++</sup>(如CaCl<sub>2</sub>)以製備流體膠，隨後添加乳膠及殘餘成分。亦可在塗料製備過程完成時添加膠凝鹽。

方法C：添加後(與高醯基結冷膠溶液)熱混合

將0.50重量% Kelcogel HA(高醯基結冷膠)於去離子水中之單獨溶液加熱至90°C且在混合下保持5分鐘且在不混合之情況下冷卻以形成流體膠。將殺生物劑添加至經冷卻之溶液中。在混合下添加乳膠之後，將0.50重量%結冷膠溶液添加至塗料中。在塗料處理之顏料研磨階段期間，添加一定量於丙二醇中之漿液形式之CMC(Finnfix 2000)，從而使最後組合膠之濃度為0.50重量%(以塗料總重量計)且CMC：結冷膠比率為8:1。

以下實例針對以上文所列方法內製備之系統製備的塗料調配物進一步說明本發明之優點。所用纖維素製品具有以下規格：

分析	FF-2000		Natrosol 250 HBR
水分(%)	6.7		2.9
pH調節下之黏度(mPas)	2% 2600		1% 1460
pH	6.9		7.4
DS	0.88		-
NaCl(%)	0.8		0.2

**實例 1：**

根據製備方法B製備塗料以評價在約8.3之pH值下顏料在丙烯酸系半光澤乳膠塗料(25% PVC)中的懸浮性。將含有單獨膠CMC之系統與經纖維素膠及LA-結冷膠之摻混物穩定之系統相比較。將塗料與適量增稠劑混合，最後量測77 +/- 1 KU之塗料之斯托默黏度。

水	344.90公克		
檸檬酸鈉	0.70		
Kelcogel CG-LA	0.60		
Finnfix 2000	4.40		
丙二醇	18.90		
Tamol 731	8.60	PVC=	25%
Triton N-57	2.00		
Surfynol DF-75	0.90	固體(以重量計)	45.6%
TiO <sub>2</sub>	226.30		
Polygloss 90	18.80	固體(以體積計)	31.8%
0.4 M Ca <sup>++</sup>	7.90		
<b>經高速分散器分散</b>			
丙烯酸系乳膠	353.30	膠組合(以重量計)	0.50%
AMP-95	0.90		

Kathon LX	2.40	CMC：結冷膠比率	8:1
Triton GR-7M	0.50		
Texanol	8.90		
<b>總重量</b>	<b>1000.00公克</b>		

**實例 2：**

根據製備方法B製備塗料以評價在約8.5之pH值下顏料在無光型乳膠塗料(63% PVC)中的懸浮性。將含有單獨膠CMC之系統與經纖維素膠及LA-結冷膠之摻混物穩定之系統相比較。此外，與亦含有締合型增稠劑之參考物相比較。將作為膠凝劑之鹽添加至含有結冷膠的系統中，且改變添加時間以便比較。用0.5 wt%增稠劑製備塗料。

組分	量		
水	279.0公克		
檸檬酸鈉	0.60	PVC=	63%
Kelcogel CG-LA	0.60		
Finnfix 2000	3.18	固體(以重量計)=	55%
丙二醇	16.80		
Surfynol DF-75	2.50		
Tergitol NP-9	1.80	固體(以體積計)=	35%
Tamol 850	5.90		
TiO <sub>2</sub>	125.60		
CaCO <sub>3</sub>	181.40	膠組合(以重量計)	0.50%
黏土	125.10		
水	51.00	CMC：結冷膠比率	8:1

0.4 M Ca <sup>++</sup>	7.00		
Surfynol DF-75	1.60		
乙烯基丙烯酸系乳膠	182.90		
Proxel GXL	0.90		
AMP-95	1.30		
Texanol	11.60		
<b>總重量</b>	<b>1000.00公克</b>		
<b>組分</b>	<b>量</b>		
水	279.00公克		
檸檬酸鈉	0.60	PVC=	63%
Kelcogel CG-LA	0.60		
Finnfix 2000	4.00	固體(以重量計)=	55%
丙二醇	16.80		
Surfynol DF-75	2.50		
Tergitol NP-9	1.80	固體(以體積計)=	35%
Tamol 850	5.90		
TiO <sub>2</sub>	125.60		
CaCO <sub>3</sub>	181.40	膠組合(以重量計)	0.50%
黏土	125.10		
水	51.00	CMC：結冷膠比率	8:1
0.4 M Ca <sup>++</sup>	7.00		
Surfynol DF-75	1.60		
乙烯基丙烯酸系乳膠	182.90		
Proxel GXL	0.90		

AMP-95	1.30
Texanol	11.60
Polyphobe TR-117	2.50
<b>總重量</b>	<b>1002.50公克</b>

**實例 3：**

根據製備方法 A 製備塗料以評價在約 7.6 之 pH 值下顏料於 74% PVC 乳膠塗料中之懸浮性。將含有單獨膠纖維素 (CMC 或 HEC) 之系統與經纖維素 (纖維素膠或 HEC) 及 LA-結冷膠之摻混物穩定之系統相比較。將塗料與適量增稠劑混合，最後量測 93 +/- 1 KU 之塗料之斯托默黏度。在膠溶液製備中使用 0.06%  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 。

名稱	量(g)
水+增稠劑	363
Dispex N 40	3
Nopco 8034	3
Acticide BX	2
Kronos 2065	60
Omyacarb 2-GU	400
Speswhite 型高嶺土	40
Mowilith FE 174S	127
Nopco 8034	2
總計	1000 g

**實例 4：**

根據製備方法 A 製備塗料以評價在約 7.6 之 pH 值下顏料於 74% PVC 乳膠塗料中之懸浮性。改變組成以測定結冷膠之性質 (低醯基對比高醯基) 如何影響塗料效能 (以三種不同的膠含量及 / 或比率)。在膠溶液製備中，使用 1% NaCl。

名稱	量(g)
水+增稠劑	363
Dispex N 40	3
Nopco 8034	3
Acticide BX	2
Kronos 2065	60
Omyacarb 2-GU	400
Speswhite型高嶺土	40
Mowilith FE 174S	127
Nopco 8034	2
總計	1000 g

**實例 5：**

根據製備方法C製備塗料以評價在約7.8之pH值下顏料在丙烯酸系半光澤乳膠塗料(25% PVC)中的懸浮性。將含有單獨膠CMC之系統與經纖維素膠及HA-結冷膠之摻混物穩定之系統相比較。將塗料與0.50 wt%增稠劑混合。

組分	量	
水	242.5公克	PVC = 25%
Finnfix 2000	27.8	固體(以重量計)= 5.6
丙二醇	18.9	
Tamol 731	8.7	固體(以體積計)= 31.8
Triton N-57	2.0	
Surfynol DF 75	0.9	膠組合(以重量計)= 0.50%
二氧化鈦	226.7	
Polygloss 90	18.8	CMC：結冷膠比率= 8:1
丙烯酸系乳膠	354.0	
AMP-95	1.0	
Kathon LX	2.4	
Triton GR-7M	0.5	

Texanol	8.9
Kelcogel HA (0.50%)	110.3
<b>總計</b>	<b>1000.0公克</b>

### 塗料調配物之測試

接著分析該等塗料調配物之多種不同性質。以下方法適用於該等目的。

#### 塗料之平整性(ASTM D-4062)

該測試方法評價塗料在塗佈之後流出且從而除去由機械塗佈過程所產生之任何表面不規則性(如刷痕、桔皮、尖峰或凹坑)的能力。為模擬刷塗所產生之剪切力，藉由經注射器及針射出樣本來將塗料樣本預剪切。將塗料樣本藉由設計成產生具有模擬刷痕之平行隆脊之膜的特定平整性測試刮刀塗佈於封閉圖板上。在恆定條件( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\pm 5\%$ 相對濕度)下於水平位置乾燥24小時之後，藉由在強斜照光源下觀察垂伸情況，在相同閃光條件下將光亮與由塗料隆脊所致之陰影之對比度與一系列塑料平整性標準品之對比度相比較來評定測試塗料之平整性。將平整性評為0至10級，其中0表示平整性極其不良且10表示平整性完美或無可察覺之隆脊。

#### 塗料之抗下垂性(ASTM D4400)

該測試方法評價塗料之抗下垂性(濕塗料當塗佈於直立表面時向下流動的傾向)。為證實搖變減黏塗料中所發生的結構破裂，預剪切對於垂伸垂度測試必不可少。藉由經注射器及針射出樣本來將塗料樣本預剪切。預剪切之後，

藉由多切口塗佈器(其具有10個深度漸增的矩形切口)塗佈於測試圖板上。切口間隙範圍為100  $\mu\text{m}$ 至600  $\mu\text{m}$ (4至24 mil)。立即將該等圖板豎直懸掛，橫向出現下降條紋，且頂部出現最薄條紋。以該位置乾燥之後，檢查下降情況，且評定與下方緊鄰之空測試板之條紋不重疊之最厚條紋的垂度。

#### **塗料之抗飛濺性(ASTM D4707)**

該測試方法測定用滾筒塗佈時塗料飛濺之傾向。將測試塗料藉由特定下引式塗佈器塗佈於黑色塑料板上。立即將所塗塑料板安置在一張黑紙(若塗料為白色)上方之垂直表面上，該黑紙用於捕捉沿各方向十次掠過(總計20次掠過)產生的任何飛濺。將經專門設計之開槽捲軸滾筒滾過膜，傾向於產生飛濺。針對圖像標準，對落在飛濺捕捉紙上且乾燥之後的任何飛濺進行評定。將抗飛濺性評為1至10級，其中1表示數百滴飛濺且10表示無飛濺。評定視液滴之數量而非尺寸而定。

#### **藉由斯托默黏度計測定之塗料黏度(ASTM D562)**

該測試方法量測塗料在低剪切速率(200 rpm)下之黏度，該剪切速率對應於桶內塗料之剪切速率。在25 $^{\circ}\text{C}$ 下用斯托默黏度計量測黏度，其中將200 rpm下軸旋轉之扭矩換算為以Krebs單位(KU)表示之黏度。

#### **藉由ICI錐板黏度計測定之塗料黏度(ASTM D4287)**

該測試方法量測塗料在高剪切速率(10 000  $\text{s}^{-1}$ )下之黏度，該等速率對應於藉由滾筒塗佈塗料時的剪切速率。在

25°C下用ICI錐板黏度計量測黏度，其中將樣本置放於旋轉錐體與靜止平板之間。黏度結果以泊(Poise；P)或厘泊(centipoise；cP)提供。

**藉由布絡克菲爾德LVTDV-II黏度計測定之塗料黏度  
(ASTM D 1439-83a)**

在25°C下用布絡克菲爾德LVTDV-II黏度計量測黏度，其中將軸扭矩換算為以毫帕斯卡秒(mPas)為單位的黏度。

**塗料穩定性測試("沈澱"測試)**

該測試測定塗料在室溫(r.t.)及50°C下儲存期間的穩定性。對在室溫及50°C下儲存之透明密閉玻璃容器中之塗料中固體物質的沈澱進行目測評價。將塗料分成兩份，一份在室溫下儲存且另一份在50°C下儲存。將塗料儲存指定期限，例如1、2、3個月等。

**藉由可程式化布絡克菲爾德LVTDV-III黏度計量測之塗料黏度**

將水性塗料儲存於具有螺旋型蓋之直徑為約5.5 cm且高9 cm的透明塑料容器中。該容器保存有約200公克水性塗料。量測該容器內塗料之布絡克菲爾德黏度，以使得直徑一致且黏度值易比較。使用圓柱形布絡克菲爾德軸量測黏度(扭矩介於5%與95%之間)。黏度程式係如下：

黏度計速度	保持時間
60 RPM	1分鐘，接著讀數
30 RPM	1分鐘，接著讀數
3 RPM	2分鐘，接著讀數

0.3 RPM 5分鐘，接著讀數。

注意：由高剪切速率進行至低剪切速率，避免可能存在且產生不一致數據的任何搖變減黏現象。

以下將實例1-5中每一者之測試結果提供於下表中。

實例1結果

半光澤乳膠塗料中之CMC/結冷膠

		對照物
CMC：結冷膠	8比1	100比0
LA-結冷膠Wt%	0.055	0.000
FF2000 Wt%	0.438	0.493
標準自來水(用於製備塗料)	是	是
PVC, %	24.80	24.80
固體體積%	31.80	31.80
固體重量%	45.60	45.60
結果：		
布洛克菲爾德黏度(RV)(cP)		
60 RPM	1621	1451
0.3 RPM	80000	67000
斯托默黏度(KU)	77	77
ICI黏度(P)	0.40	0.50
Leneta流動性/平整性 (10=最佳)	7.00	6.00
垂度等級(mil) (24 mil =最佳，4 mil =最差)	20.00	16.00
pH	8.44	8.20
包裝穩定性		
25°C, 8週	良好 <sup>1</sup>	良好 <sup>1</sup>
50°C, 7週	相當優良 <sup>2</sup>	相當優良 <sup>2</sup>
注：		
1-不脫水收縮		
2-部分脫水收縮		

該等結果清楚地表明，與僅具有CMC之塗料相比，在

CMC-結冷膠存在下，該塗料調配物在低剪切速率(0.3 rpm BF)下得到較高黏度及較高垂度等級以及較佳平整性，同時維持可接受之類似高剪切黏度值及穩定性。

## 實例 2 結果

## 無光型乳膠塗料中之CMC/結冷膠

CMC與結冷膠之比率	對照物			
	8比1	8比1	100比0	100比0
LA結冷膠Wt%	0.055	0.055	0	0
FF2000 Wt%	0.444	0.444	0.50	0.50
自來水	是	是	是	是
PVC, %	63	63	63	63
固體體積%	35	35	35	35
固體重量%	55	55	55	55
結果：				
布絡克菲爾德黏度(cP)，RV				
60 RPM	1584	1611	1792	2048
0.3 RPM	68267	67200	57600	59733
斯托默黏度(KU)	83	82	86	90
ICI黏度(P)	0.90	1.00	1.10	1.15
Leneta流動性及平整性 (10=最佳)	8	8	8	6
垂度等級(mil) (24 mil =最佳，4 mil =最差)	8	8	8	16
pH	8.27	8.66	8.65	8.59
所添加之Ca <sup>++</sup> (0.4 M)	過程結束時	添加之前 黏結劑	N/A	N/A
Polyphobe TR-117(固體wt%) {縮合型增稠劑}	0.00	0.00	0.00	0.10
包裝穩定性				
25°C, 7週	良好 <sup>1</sup>	良好 <sup>1</sup>	良好 <sup>1</sup>	良好 <sup>1</sup>
50°C, 12週	良好 <sup>1</sup>	7.7 <sup>2</sup>	16.7 <sup>2</sup>	15.4 <sup>2</sup>
注：				
1-不脫水收縮				
2-脫水收縮%				

本發明之塗料清楚地展現，即使斯托默黏度稍低於僅具有CMC之塗料調配物的黏度，但在低剪切速率(0.3 RPM BF)下其具有較高黏度及類似平整性及垂度評分。

與在塗料處理期間添加膠凝鹽相比，藉由在塗料製備過程結束時將膠凝鹽添加至流體膠中所製備的塗料系統在高溫下產生較高的低剪切黏度(布絡克菲爾德0.3 RPM)及較強的包裝穩定性。

與CMC對照物相比，添加0.10%經疏水性改質之鹼可膨脹(HASE)型締合型增稠劑固體產生經改良之垂度控制，但未顯著增強包裝穩定性。

注意：與CMC對照物相比，流動性及平整性不因使用流體膠作為流變劑而削弱。

### 實例3結果

增稠劑	最終塗料之濃度					
	A(ref)	A(ref-2)	B	C	D (ref)	E
FF2000	0.47	0.5	0.407	0.436		
HEC	-	-			0.32	0.290
Kelcogel CG-LA	-	-	0.041	0.036		0.029
比率(纖維素:GG)	100:-	100:-	10:1	12:1	100:-	10:1
性質						
斯托默黏度(KU)	93	94	93	93	93	93
ICI C&P黏度(cP)	115	110 115	105	110 115	100	100
BF黏度(sp 4, 30 rpm)mPas	4050	3820	4600	4550	4480	4680
BF黏度(sp 4, 0.3 rpm)mPas	91980		164000	156000	128000	174000
垂度測試(mil)(24 mil =最佳, 4 mil =最差)	20	14 12	24	24	24	24
平整性測試 (10 =最佳)	5	7 6	4	3	3	2
飛濺測試 (10 =最佳)	7	8	7	7 8	6	6

樣本 A(Ref-2) 因不應用加熱且不添加鹽而不同於樣本 A(Ref)。

CMC-結冷膠調配物展現低剪切速率(0.3 RPM BF)下黏度之大幅增加、經改良之可接受之垂度等級。HEC-結冷膠亦展現低剪切速率下黏度之明顯增加，同時維持其他基本塗料效能。

#### 實例 4 結果

增稠劑	A	B	C	D	E	F
FF2000	0.363	0.363	0.29	0.29	0.436	0.436
Kelcogel CG-LA		0.0363		0.073		0.109
Kelcogel CG-HA	0.0363		0.073		0.109	
比率(纖維素:GG)	10:1	10:1	4:1	4:1	4:1	4:1
性質						
斯托默黏度(KU)	89	84	87	81	105	95
ICI C&P黏度(cP)	90	85	80 75	70	120	115
BF黏度(sp 4, 30 rpm)mPas	3500	2880	4240	2800	7500	5140
垂度測試(mil) (24 mil =最佳, 4 mil =最差)	16	16	18	16	24	24
平整性測試 (10 =最佳)	6 7	5 6	5	5 6	4 3	3 4
飛濺測試 (10 =最佳)	7	7	8	8	8	8

對於所研究之各種總膠含量，與低醃基樣本相比，高醃基結冷膠展現較高的低剪切速率黏度。其他塗料性質在兩種結冷膠類型中皆相當類似。

#### 實例 5 結果

增稠劑	8:1 FF2000: HA結冷膠	100% FF2000(對照)
Kelcogel HA Wt%	0.055	0.000
Finnfix 2000 Wt%	0.438	0.493
布洛克菲爾德黏度, 60 RPM, cP	2048	1451
布洛克菲爾德黏度, 0.3 RPM, cP	123.000	67.000
斯托默黏度, KU	77	87

ICI黏度，泊	0.50	0.50
Leneta流動性/平整性測試 (10 =最佳)	6.5	6.0
垂度測試(mil) (18 =最佳)	18	16
穩定性測試，50°C，7週	0%脫水收縮	6.7%脫水收縮
pH	7.68	7.96

HA-結冷膠展現比對照物纖維素膠增稠劑高得多的中等剪切(60 RPM)黏度以及明顯更高的低剪切(0.30 RPM)黏度。低剪切黏度與結冷膠(尤其高醯基結冷膠)及纖維素組合之高溫長期穩定性明顯相關。此外，HA-結冷膠之較高黏度似乎對流動性及平整性未產生不利影響。

因此，該等調配物中每一種顯然已滿足各種性質之可接受程度。該等全面結果非常合乎需要且塗料工業內之其他典型增稠系統迄今尚未達到該等結果。

儘管結合某些較佳實施例及實務描述及揭露本發明，但決不希望本發明受彼等特定實施例限制，而是希望涵蓋如可由隨附申請專利範圍及其等效內容之範疇所界定的等效結構、結構相當物及所有替代實施例及修改。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供塗料調配物，其因其中存在纖維素醚(羧甲基纖維素及/或羥乙基纖維素)與網狀建構聚合物(例如結冷膠(gellan gum)、角叉菜膠等)之組合作為增稠系統而呈現經改良之效能特性。該組合容許該塗料調配物具有長期存放穩定性，同時使最終塗料調配物具有一致的有效流動性、平整性及其他重要性質。該纖維素醚與網狀建構聚合物之組合容許其中較低黏度之纖維素化合物賦予所要流變表現，同時亦可具有上述其他所要特性。該等塗料組合物亦呈現經改良之霧化性質，供使用增稠系統進行噴塗施用。

## 六、英文發明摘要：

Paint formulations that exhibit improved performance characteristics due to the presence of a combination of a cellulose ether (carboxymethylcellulose and/or hydroxyethylcellulose) and a network building polymer (gellan gum, carrageenan, etc., as examples) as a thickening system therein are provided. Such a combination permits long-term shelf stability of the paint formulation while simultaneously according effective flow, leveling, and other important properties to the final paint formulation. The combination of the cellulose ether and a network building polymer allows for a lower viscosity cellulosic compound to impart the desired rheological behavior therein while also permitting the other desirable characteristics noted above. Such paint compositions also exhibit improved atomization for spray applications with such a thickening system.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種塗料調配物，其包含至少一種顏料、至少一種黏結劑、至少一種溶劑，及至少一種纖維素醚與至少一種網狀建構聚合物之組合，其中該纖維素醚與該網狀建構聚合物之總含量占該總調配物重量計之約0.1至約5%，且兩種組分之比率分別為4:1至約40:1。
2. 如請求項1之塗料調配物，其中該纖維素醚與該網狀建構聚合物之比率為4:1至約20:1。
3. 如請求項1之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚係選自由以下各物組成之群：羧甲基纖維素(CMC)、羥乙基纖維素(HEC)、乙基羥乙基纖維素(EHEC)、甲基纖維素(MC)、甲基羥乙基纖維素(MHEC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)醚及其任何混合物，且其中該至少一種網狀建構聚合物係選自由以下各物組成之群：結冷膠(gellan gum)、角叉菜膠、果膠、褐藻酸鹽、瓊脂、明膠等，或其摻混物。
4. 如請求項3之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚為CMC且該至少一種網狀建構聚合物為結冷膠。
5. 如請求項3之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚為HEC且該至少一種網狀建構聚合物為結冷膠。
6. 如請求項4之塗料調配物，其中該結冷膠為低鹼基結冷膠。
7. 如請求項5之塗料調配物，其中該結冷膠為高鹼基結冷膠。

8. 如請求項1之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。
9. 如請求項3之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。
10. 如請求項4之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。
11. 一種塗料調配物，其包含至少一種顏料、至少一種黏結劑、至少一種溶劑及由至少一種纖維素醚與至少一種網狀建構聚合物組成的增稠系統，其中該增稠系統之含量占該塗料調配物總量之0.1至5重量%，其中該塗料調配物呈現較高的垂度等級，若採用布絡克菲爾德黏度計(Brookfield viscometer)在0.3 rpm下量測到至少15%之黏度增幅，且在25°C下經歷包裝穩定性測試7週之後之脫水收縮程度至少如同包含相同組分，但不包含該網狀建構聚合物之塗料調配物所呈現之程度。
12. 如請求項10之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚係選自由以下各物組成之群：羧甲基纖維素(CMC)、羥乙基纖維素(HEC)、乙基羥乙基纖維素(EHEC)、甲基纖維素(MC)、甲基羥乙基纖維素(MHEC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)醚及其任何混合物，且其中該至少一種網狀建構聚合物係選自由以下各物組成之群：結冷膠、角叉菜膠、果膠、褐藻酸鹽、瓊脂、明膠，或其摻混物。
13. 如請求項11之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚為CMC且該至少一種網狀建構聚合物為結冷膠。
14. 如請求項11之塗料調配物，其中該至少一種纖維素醚為HEC且該至少一種網狀建構聚合物為結冷膠。
15. 如請求項13之塗料調配物，其中該結冷膠為低鹼基結冷

膠。

16. 如請求項14之塗料調配物，其中該結冷膠為高醯基結冷膠。

17. 如請求項10之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。

18. 如請求項13之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。

19. 如請求項14之塗料調配物，其中該調配物為乳膠塗料。

**七、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：

**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 )