



(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 I579429 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：101118272

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl. : D21H19/82 (2006.01)

D21H21/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/03 歐洲專利局

11 168 651.5

2011/06/10 美國

61/495,453

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

瑞士

(72)發明人：傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)；瑞吉維 凱薩琳 珍

RIDGWAY, CATHERINE JEAN (GB)；宣克爾 米雪兒 SCHENKER, MICHEL (CH)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1181774A

US 6183596B1

US 2002/0150736A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：13 共 50 頁

(54)名稱

製造經塗覆基質的方法

PROCESS FOR MANUFACTURING COATED SUBSTRATES

(57)摘要

本發明關於一種藉由以下步驟製造經塗覆基質之方法：提供基質，提供至少一種礦物質材料，提供包含一或多種多醣之多醣材料，用該至少一種礦物質材料塗覆該基質，及用包含一或多種多醣之凝膠塗覆所得礦物質材料預塗層；以及藉由此方法獲得之經塗覆基質及其用途。

The present invention relates to a process for manufacturing coated substrates by providing a substrate, providing at least one mineral material, providing a polysaccharide material comprising one or more polysaccharides, coating the substrate with the at least one mineral material, and coating the resulting pre-coat layer of mineral material with the gel comprising one or more polysaccharides, as well as the coated substrate obtained by this process and its use.

指定代表圖：

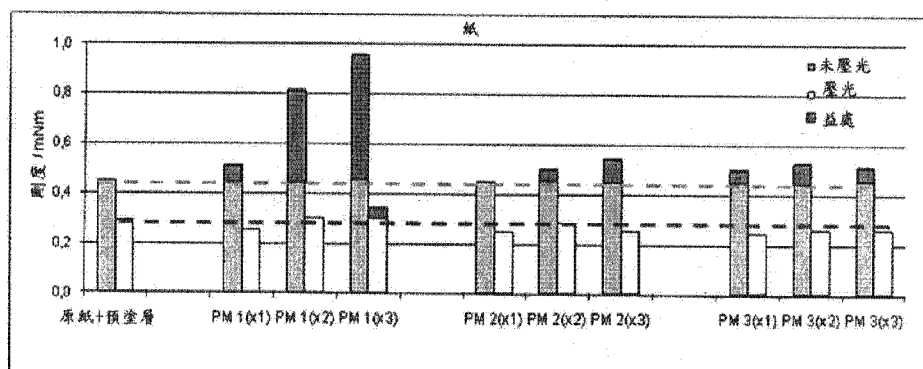


圖 12a

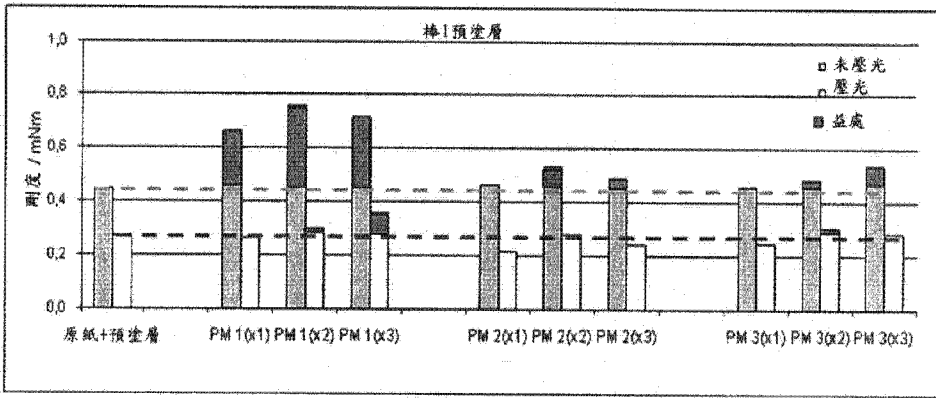


圖12b

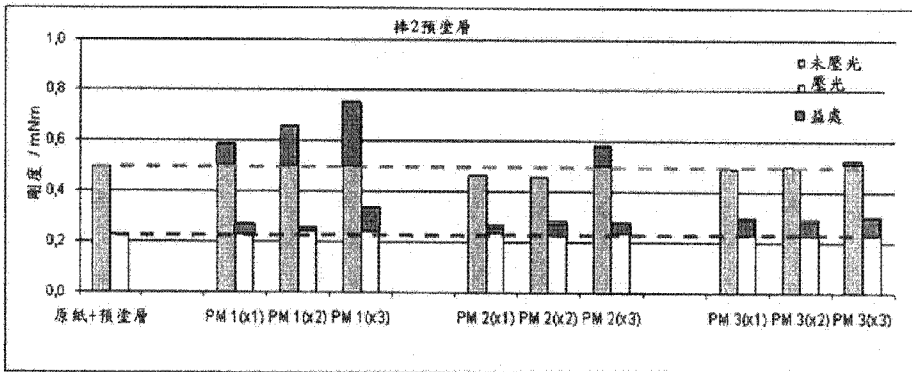


圖12c

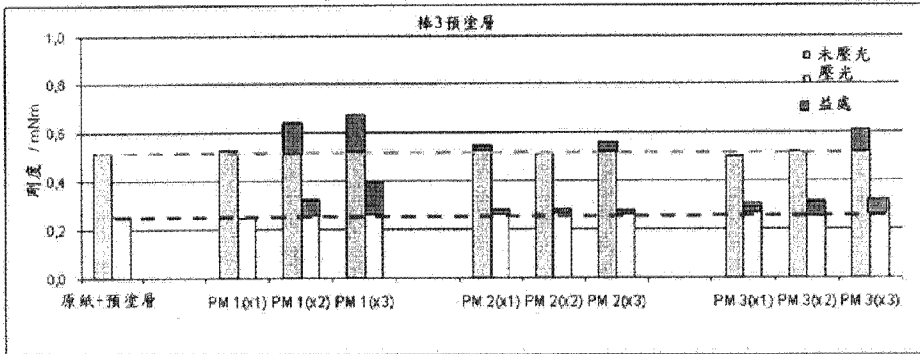


圖12d

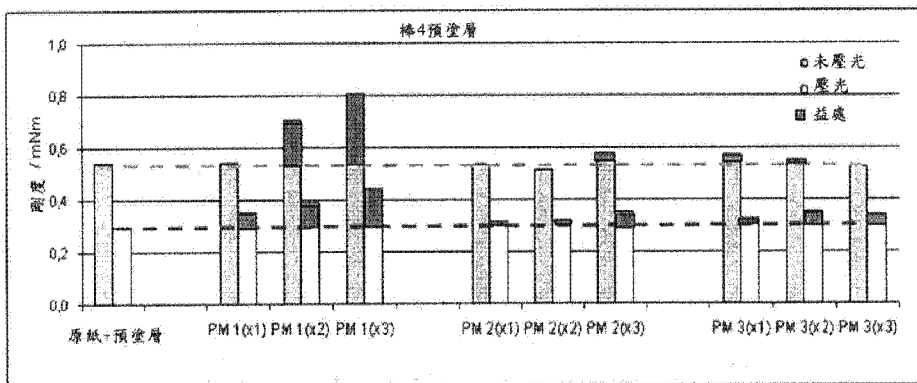
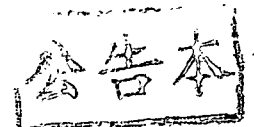


圖12e

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：101118272

※申請日：101.5.23

※IPC 分類：

D21H 1/82 (2006.01)
2/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造經塗覆基質的方法

Process for manufacturing coated substrates

二、中文發明摘要：

本發明關於一種藉由以下步驟製造經塗覆基質之方法：提供基質，提供至少一種礦物質材料，提供包含一或多種多醣之多醣材料，用該至少一種礦物質材料塗覆該基質，及用包含一或多種多醣之凝膠塗覆所得礦物質材料預塗層；以及藉由此方法獲得之經塗覆基質及其用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for manufacturing coated substrates by providing a substrate, providing at least one mineral material, providing a polysaccharide material comprising one or more polysaccharides, coating the substrate with the at least one mineral material, and coating the resulting pre-coat layer of mineral material with the gel comprising one or more polysaccharides, as well as the coated substrate obtained by this process and its use.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 12。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造經塗覆基質之方法以及藉由此方法獲得之經塗覆基質及其用途。

【先前技術】

改良某些基質之特性為持續目標，例如在造紙中改良某些基質之特性以提供具有經改良之表面特性（例如在表面光滑度及均勻性方面）以及結構穩定性之紙。

顯著剛度優勢可例如藉由使用多醣作為填料或塗層來實現。舉例而言，熟知奈米原纖維狀纖維素或微原纖維狀纖維素在造紙中用作塗覆材料以及用於濕部中，但在典型濕部應用中因成本高且使用起來可能不經濟而受到束縛。

在紙/板製造濕部使用奈米原纖維狀纖維素或微原纖維狀纖維素嚴重妨礙紙幅脫水，從而在乾燥或減緩造紙機時增加額外成本，且若用作表面處理劑，奈米原纖維狀纖維素或微原纖維狀纖維素展示不良塗覆固持性（coating holdout）。

該材料之溶解性及精細性質使其不能保留，且當保留時，其一般不能施加於紙纖維基質之空間分佈內。

因此，需要避免諸如奈米原纖維狀纖維素或微原纖維狀纖維素之昂貴材料流失至紙或板之纖維空隙基質中，且需要維持表面之最大結構完整性。

因此，本發明之目標為一種製造經塗覆基質的方法，該等經塗覆基質具有良好表面特性（例如在表面光滑度及

均勻性方面) 以及結構穩定性，從而避免在製造期間任何不希望有的材料損失。

令人驚訝地發現，用多醣材料與礦物質材料預塗層(其能夠吸附該多醣材料)之組合塗覆基質顯著改良該材料之使用效率以及基質品質(例如在表面光滑度及均勻性方面)、表面強度及彎曲剛度，其中滲透性可容易地由預塗層與多醣材料之比率控制。

礦物質材料預塗層例如自未公佈的歐洲專利申請案第 10 168 352.2 號大略已知，但先前技術中未指出將該等礦物質材料預塗層與多醣材料層組合使所得紙具有上述經改良之特徵。

已發現藉由使用礦物質材料預塗層，多醣材料之多醣不會穿過基質表面且可本身整合於礦物質材料預塗層之多孔結構內，提供在基質表面形成有效多醣濃度所必需的優良固持性及薄層連續性，其例如在奈米原纖維狀纖維素的情況下可尤其有利，其中纖維素材料藉由吸附奈米原纖維狀纖維素中之奈米精細部分從而形成就地複合層而固持於基質表面上。

【發明內容】

因此，上述問題藉由製造經塗覆基質之方法來解決，該方法之特徵在於以下步驟：

- 提供基質，
- 提供至少一種礦物質材料，
- 提供包含一或多種多醣之多醣材料，

- 用該至少一種礦物質材料塗覆該基質，以獲得礦物質材料預塗層，
- 用該包含一或多種多醣之多醣材料塗覆該礦物質材料預塗層。

【實施方式】

所觀察到的效應似乎與熟知 I 型樑 (I-beam) 概念有關，其中該 I 型樑在此情況下由諸如紙張或紙板之基質組成，在彎曲下沿著離中性 (無應力) 軸最遠的軸纖維承受高應力。

根據通常用於建築之 I 型樑概念，在接近中性軸的區域需要較少材料達成彎曲剛度，但當然必須具有足夠 z-方向強度以在印刷、摺疊及膠黏製程中抵抗脫層。

均勻材料替代此概念，吾人可將 I 型樑設想為表示紙張密度分佈；中性軸沿著紙幅中心延伸，其可具有相對較低密度，且大部分高密度材料集中於外部平坦表面。

I 型樑概念適用於本發明中所用之奈米原纖維狀纖維素材料及微原纖維狀纖維素材料以及其他多醣 (諸如澱粉等)，亦即該材料在結構上愈緻密，為使剛度效應達到最大所需要的外部強度傳遞層與內部整體結構層之間的密度差愈大，而當總體密度較低 (例如在未壓光紙中) 時，可使用紙桁樣構造來使益處最大化，且外層可維持在低密度。

本發明之合適基質可為紙或板，例如壓光或未壓光的紙或板，且可選自包含標準塗覆紙及未塗覆紙之群，其可不含木材或包含木材 (例如 PlanoJet; Papyrus AB, Sweden)。

可較佳用於本發明之基質選自包含以下之群：印刷紙、書寫紙、複印紙、出版紙、合成紙、非編織產品、板及包裝材料、建築材料（諸如裝飾用紙及紙板）及表面修飾物。

用作基質上之預塗層的礦物質材料較佳選自包含礦物質顏料及填料之群。

礦物質材料尤其較佳選自包含以下之群：沉澱碳酸鈣（PCC），其可具有六方方解石、方解石或文石晶體結構；天然研磨碳酸鈣（GCC），其可選自大理石、石灰石及/或白堊；經表面改質之碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；二氧化鈦；及其混合物。

在一尤其較佳具體實例中，該礦物質材料選自包含經表面改質之碳酸鈣、更佳表面反應之碳酸鈣之群，該等表面反應之碳酸鈣為天然碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源供應。

用於此反應之天然碳酸鈣較佳選自包含大理石、白堊、方解石、白雲石、石灰石及其混合物之群。在一較佳具體實例中，天然碳酸鈣在用酸及二氧化碳處理之前經研磨。研磨步驟可用熟習此項技術者已知的任何習知研磨裝置（諸如研磨機）進行。

欲用於本發明中之表面反應之天然碳酸鈣較佳製備為在 20°C 下量測之 pH 值大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於

7.0、甚至更佳大於 7.5 的水性懸浮液。

在製備水性懸浮液之較佳方法中，將細粉狀（諸如藉由研磨）或非細粉狀的天然碳酸鈣懸浮於水中。以漿液重量計，該漿液較佳具有在 1 wt% 至 80 wt%、更佳 3 wt% 至 60 wt%、且甚至更佳 5 wt% 至 40 wt% 範圍內之天然碳酸鈣含量。

在下一步驟中，添加酸至含有天然碳酸鈣之水性懸浮液中。該酸在 25°C 下之 pK_a 較佳為 2.5 或 2.5 以下。若在 25°C 下之 pK_a 為 0 或 0 以下，則該酸較佳選自硫酸、鹽酸或其混合物。若在 25°C 下之 pK_a 為 0 至 2.5，則該酸較佳選自 H_2SO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、草酸或其混合物。可添加一或多種酸至懸浮液中，形成濃溶液或較稀溶液。酸與天然碳酸鈣之莫耳比較佳為 0.05 至 4，更佳為 0.1 至 2。

或者，亦可在懸浮天然碳酸鈣之前添加酸至水中。

在下一步驟中，用二氧化碳處理天然碳酸鈣。若天然碳酸鈣之酸處理使用諸如硫酸或鹽酸之強酸，則自動形成二氧化碳。或者或另外，二氧化碳可自外部來源供應。

酸處理及二氧化碳處理可同時進行，當使用強酸時即如此。亦可首先例如用 pK_a 在 0 至 2.5 範圍內之中等強酸進行酸處理，隨後用自外部來源供應之二氧化碳處理。

氣體二氧化碳在懸浮液中之濃度（以體積計）較佳使得（懸浮液體積）：（氣體 CO_2 體積）比率為 1:0.05 至 1:20、甚至更佳 1:0.05 至 1:5。

在一較佳具體實例中，酸處理步驟及/或二氧化碳處理

步驟重複至少一次，更佳重複若干次。

在酸處理及二氧化碳處理之後，水性懸浮液在 20°C 下量測之 pH 值自然達到大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之值，藉此將表面反應之天然碳酸鈣製備為 pH 值大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 的水性懸浮液。若使水性懸浮液達到平衡，則 pH 值大於 7。可在不添加鹼的情況下調節大於 6.0 之 pH 值，此時繼續攪拌水性懸浮液足夠時段，較佳 1 小時至 10 小時，更佳 1 小時至 5 小時。

或者，在達到平衡（其在大於 7 之 pH 值下發生）之前，水性懸浮液之 pH 值可藉由在二氧化碳處理之後添加鹼增加至大於 6 之值。可使用任何習知鹼，諸如氫氧化鈉或氫氧化鉀。

關於製備表面反應之天然碳酸鈣的更多細節揭示於 WO 00/39222 及 US 2004/0020410 A1 中，此等參考文獻之內容隨同包括於本申請案中。

在製備表面反應之天然碳酸鈣的一較佳具體實例中，天然碳酸鈣在至少一種選自由以下組成之群之化合物存在下與酸及/或二氧化碳反應：矽酸鹽、二氧化矽、氫氧化鋁、鹼土金屬鋁酸鹽（諸如鋁酸鈉或鋁酸鉀）、氧化鎂或其混合物。至少一種矽酸鹽較佳選自矽酸鋁、矽酸鈣或鹼土金屬矽酸鹽。此等組分可在添加酸及/或二氧化碳之前添加至包含天然碳酸鈣之水性懸浮液中。

或者，矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金

屬鋁酸鹽及/或氧化鎂組分可添加至天然碳酸鈣之水性懸浮液中，而天然碳酸鈣與酸及二氧化碳之反應已開始。關於在至少一種矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金屬鋁酸鹽組分存在下製備表面反應之天然碳酸鈣的更多細節揭示於 WO 2004/083316 中，此參考文獻之內容隨同包括於本申請案中。

亦可使用表面反應之沉澱碳酸鈣，其較佳根據 EP 申請案第 2 070 991 號中所述之方法製造，亦即藉由使包含 PCC 之顏料與 H_3O^+ 離子且與至少一種能夠形成水不溶性鈣鹽的陰離子接觸，該陰離子溶解於水性介質中形成包含表面反應之 PCC 之顏料的漿液，其中該表面反應之 PCC 包含形成於至少部分 PCC 表面上之該陰離子之不溶性且至少部分結晶鈣鹽，且提供過量已溶解鈣離子。

在一較佳具體實例中，使用氮氣及 ISO 9277 之 BET 法所量測，礦物質材料具有 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 且甚至更佳 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $115\text{ m}^2/\text{g}$ 、尤其較佳 $46\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、最佳 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、例如 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

此外，根據如下所述之方法所量測，礦物質材料較佳具有 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、更佳 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 至 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、甚至更佳 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、尤其較佳 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ (例如 $2.7\text{ }\mu\text{m}$)、尤其 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ (例如 $0.8\text{ }\mu\text{m}$) 之中值粒徑 (d_{50})。

對於 d_{50} 大於 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子，使用 Micromeritics 公司 (USA) 之 Sedigraph 5100 裝置測定重量中值粒徑 d_{50} 。在

0.1 wt-% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器及超音波使樣品分散。對於 $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$ 之粒子，使用 Malvern 公司 (UK) 之 Malvern Zetasizer Nano ZS 測定體積中值粒徑。在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器及超音波使樣品分散。

在一較佳具體實例中，礦物質材料為具有在 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積及在 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內之重量中值粒徑的表面反應之天然碳酸鈣。更佳，比表面積在 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內且重量中值粒徑在 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 之範圍內。甚至更佳，比表面積在 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內且重量中值粒徑在 $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $7 \text{ }\mu\text{m}$ 之範圍內。

礦物質材料可以粉末形式提供，但其較佳以懸浮液 (諸如水性懸浮液) 形式施用。在此情況下，懸浮液之礦物質材料固體含量較佳為 10 wt% 至 80 wt%、更佳為 20 wt% 至 75 wt%、甚至更佳為 30 wt% 至 60 wt%、最佳為 40 wt% 至 55 wt%、例如 50 wt%。

可使礦物質材料與黏合劑 (諸如苯乙烯丙烯酸酯乳膠黏合劑，諸如 Acronal S360D (BASF, Ludwigshafen, Germany)) 組合，以便改良礦物質材料預塗層於基質上之黏合。

宜與礦物質材料組合使用之其他黏合劑例如選自包含澱粉、蛋白質、苯乙烯丁二烯乳膠、聚乙烯醇、聚乙酸乙酯及其混合物之群。

以乾礦物質材料之重量計，黏合劑可以 1 wt% 至 30

wt%、較佳 4 wt%至 20 wt%、更佳 5 wt%至 15 wt%、最佳 7 wt%至 10 wt%之量使用。

本發明所用之多醣材料包含一或多種多醣，較佳選自包含直鏈及分支鏈多醣之群，諸如纖維素、澱粉、幾丁質 (chitin)、聚葡萄糖胺糖、果膠、三仙膠及聚葡萄糖、及其衍生物。

本發明之包含一或多種多醣之多醣材料可以乾燥狀態使用或以懸浮液、溶液、分散液或乳液形式使用，或用作凝膠（尤其奈米凝膠），其中液體介質可為水或有機溶劑。

其較佳具有 0.01 wt%至 50 wt%、較佳 1 wt%至 15 wt%、更佳 3 wt%至 12 wt%、最佳 4 wt%至 10 wt%之固體含量。視多醣黏度而定，固體含量通常可高達至多飽和濃度。

尤其較佳為奈米凝膠，亦即包含於凝膠中之多醣粒子，其直徑在奈米範圍內，亦即小於或等於 1 μm ，例如 1 nm 至 200 nm、較佳 10 nm 至 100 nm、更佳 15 nm 至 80 nm、甚至更佳 20 nm 至 50 nm、最佳 25 nm 至 40 nm、例如 30 nm。

已發現，該多醣材料之組合（尤其奈米凝膠）作為外塗層施用於吸收性礦物質材料之預塗層上具有許多正面效應。舉例而言，該等層於基質上之固持率顯著增加，且該等基質與未塗覆基質或用該多醣材料直接塗覆而無礦物質材料預塗層之基質相比具有更光滑的表面以及更高的彎曲剛度。

熟知且常用作增強劑，例如在造紙中直接施用於濕部或作為基質表面上之上漿劑之材料（諸如澱粉）甚至可藉

由與吸收性礦物質材料預塗層組合而更加有效地使用，例如在紙張硬化方面，其通常不與內部或表面強度本身相關，內部或表面強度為通常由澱粉所賦予之主要特性，而是因為多醣材料至少部分吸收至礦物質材料預塗層中的緣故。

在此方面，可根據本發明使用之澱粉可為塗覆應用中通常已知的任一種澱粉，諸如呈天然形式或經化學或熱改質形式之玉米澱粉、木薯澱粉、小麥澱粉及馬鈴薯澱粉，以及陽離子澱粉。適用於本發明中之澱粉的實例為改質澱粉，諸如以商品名 C Film TCF 07302、C Film TCF 07311、C Film TCF 07312、C Film TCF 07324 購自 Cerestar Cargill (Krefeld, Germany) 之改質澱粉以及諸如 C Film HS 05978 之陽離子澱粉，如熟習此項技術者所已知，其任一者可藉由以例如至多 45 wt% 之特定固體含量使澱粉粉末分散於水中且加熱該分散液而轉化成尤其適用於本發明之膠狀澱粉溶液。根據本發明，澱粉通常亦可以溶液及分散液形式使用。

將多醣材料與礦物質材料預塗層組合之上述效應可甚至藉由使用奈米原纖維狀纖維素凝膠形成就地表面奈米複合物來增加。此增加是因為與可溶性黏合劑相比，在形成較大範圍強度完整性方面之奈米原纖維狀結構增強特性。

因此，在一尤其較佳具體實例中，多醣材料為奈米原纖維狀纖維素凝膠。

纖維素為綠色植物初生細胞壁之結構組分且為世界上

最常見之有機化合物。其在諸多應用及行業中倍受關注。

作為原材料之纖維素紙漿自木頭或植物（諸如大麻、亞麻及馬尼拉麻（manila））之莖加工得到。紙漿纖維主要由纖維素及其他有機組分（半纖維素及木質素）形成。纖維素大分子（由 1-4 個以糖苷連接之 β -D-葡萄糖分子構成）由氫鍵連接在一起形成所謂的初級原纖維（primary fibril）（微胞），其具有結晶域及非晶形域。數個初級原纖維（約 55 個）形成所謂的微原纖維。約 250 個此等微原纖維形成原纖維。

原纖維排列於不同層（其可能含有木質素及/或半纖維素）中形成纖維。個別纖維亦由木質素結合在一起。

當纖維在外加能量下精製時，其隨著細胞壁破裂變得原纖化且分裂成連接之條帶，亦即成為原纖維。若此分裂繼續使原纖維與纖維主體分離，則其釋放原纖維。纖維分解成微原纖維稱作「微原纖化（microfibrillation）」。此過程可繼續進行直至無纖維剩餘且僅剩奈米尺寸（厚度）之原纖維。

若該過程繼續進行，且使此等原纖維分解成愈來愈小之原纖維，則其最終變為纖維素片段或奈米原纖維狀凝膠。視此最終步驟之進行程度而定，奈米原纖維狀凝膠中可剩餘一些奈米原纖維。分解成初級原纖維可稱作「奈米原纖化（nano-fibrillation）」，其中兩種狀態之間可能存在平穩轉變。初級原纖維在水性環境中形成凝膠（初級原纖維之介穩網狀結構），其可稱作「奈米原纖維狀凝膠」。可認

為由奈米原纖維形成之凝膠含有奈米纖維素。

因此，在本發明之情形中，奈米原纖維狀纖維素意指至少部分分解為初級原纖維之纖維，且奈米原纖維狀凝膠意指在水性環境中由此等初級原纖維形成之凝膠（在精細度限制方面被視為本質上為奈米纖維素的初級原纖維介穩網狀結構），其中在奈米纖維及奈米原纖維狀凝膠（包含含有不同程度奈米原纖維之奈米原纖維狀凝膠）之間存在平穩轉變，其均由本發明之術語奈米原纖維狀纖維素凝膠所包含。

奈米原纖維狀凝膠為所要的，因為其通常含有被認為部分由奈米纖維素構成之極精細原纖維，相較於不如此精細或不展現奈米纖維素結構之原纖維，其展示較強的與自身或與存在之任何其他材料結合之潛力。

該等奈米原纖維狀凝膠可例如以商品名 AVOCEL[®] MF 40-10（J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co KG, Rosenberg, Germany）購得。

適用於本發明之奈米原纖維狀凝膠通常可藉由纖維化製造。在此方面，纖維化意指主要分別沿著纖維及原纖維長軸分解纖維及原纖維致使纖維及原纖維直徑減小之任何過程。

纖維素纖維在纖維化之前之尺寸原則上並不關鍵。任何可市售及可在用於纖維化之裝置中加工之纖維通常為適用的。視纖維素纖維之來源而定，纖維素纖維可具有 50 mm 至 0.1 μm 之長度。宜使用該等纖維以及該等具有較佳 20 mm

至 0.5 μm 、更佳 10 μm 至 1 mm 及典型 2 mm 至 5 mm 之長度的纖維，其中較長及較短纖維亦可為適用的。

纖維素纖維宜以懸浮液（尤其水性懸浮液）形式提供。該等懸浮液之固體含量較佳為 0.2 wt% 至 35 wt%，更佳為 0.25 wt% 至 10 wt%，甚至更佳為 0.5 wt% 至 5 wt%，尤其為 1 wt% 至 4 wt%，最佳為 1.3 wt% 至 3 wt%，例如 1.5 wt%。

可用於製造該等凝膠之纖維素纖維可為天然紙漿、化學紙漿、機械紙漿、化學機械紙漿、熱機械紙漿中所包含之該等纖維素纖維。選自包含以下之群的紙漿尤其適用：桉木漿、雲杉木漿、松木漿、山毛櫸木漿、大麻漿、棉漿、竹漿、甘蔗渣及其混合物。在一具體實例中，此纖維素纖維之全部或一部分可由再循環包含纖維素纖維之材料的步驟產生。因此，紙漿亦可為再循環及/或脫墨漿。

在一特殊具體實例中，纖維素纖維可在至少一種填料及/或顏料存在下原纖化，得到較佳奈米原纖維狀纖維素凝膠。執行原纖化直至凝膠形成，其中凝膠形成藉由監測依賴於剪切速率之黏度來證實。逐步提高剪切速率時，獲得反映黏度降低之某一曲線。若隨後逐步降低剪切速率，則黏度再次增加，但在至少一部分剪切速率範圍內，當剪切力接近 0 時之對應值低於提高剪切速率時之值，當將黏度對剪切速率繪圖時，此在圖上表示為滯後現象。一旦觀察到此現象，即形成適用於本發明之奈米原纖維狀纖維素凝膠。

纖維素纖維原纖化中所用之至少一種填料及/或顏料較

佳選自包含以下之群：沉澱碳酸鈣 (PCC)；天然研磨碳酸鈣 (GCC)；經表面改質之碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。可具有六方方解石、方解石或文石晶體結構的沉澱碳酸鈣及/或可選自大理石、石灰石及/或白堊之天然研磨碳酸鈣尤其較佳。

在一特殊具體實例中，可能宜使用超細離散稜柱狀、偏三角面體或菱面體沉澱碳酸鈣。

填料及/或顏料可以粉末形式提供，但其較佳以懸浮液（諸如水性懸浮液）形式添加。在此情況下，懸浮液之固體含量並不關鍵，只要其為可泵送液體即可。

在一較佳具體實例中，纖維素纖維原纖化中所用之填料及/或顏料具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 、較佳 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 、更佳 $0.3\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 、尤其 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $4\ \mu\text{m}$ 且最佳 $0.7\ \mu\text{m}$ 至 $3.2\ \mu\text{m}$ 、例如 $2\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑，其中如上所述，對於中值粒徑 d_{50} 大於 $0.5\ \mu\text{m}$ 的粒子，使用 Sedigraph 5100 裝置測定重量中值粒徑，且對於中值粒徑 $d_{50} \leq 500\ \text{nm}$ 之粒子，使用 Malvern Zetasizer Nano ZS 測定體積中值粒徑。

在原纖化過程中，填料及/或顏料之尺寸以及纖維之尺寸可變化。

因此，包括纖維素分子之聚集物的原纖化纖維（亦稱為原纖維）可具有使用 Malvern Zetasizer Nano ZS 以體積中值粒徑形式測定之 $1\ \text{nm}$ 至 $200\ \text{nm}$ 、較佳 $10\ \text{nm}$ 至 $100\ \text{nm}$ 、更佳 $15\ \text{nm}$ 至 $80\ \text{nm}$ 、甚至更佳 $20\ \text{nm}$ 至 $50\ \text{nm}$ 、最佳 $25\ \text{nm}$

至 40 nm、例如 30 nm 之直徑。

該等原纖維之長度可視紙漿來源及產生方法而極大變化，可典型地為 1 μm 至 5000 μm 、較佳 10 μm 至 2000 μm 、更佳 50 μm 至 1000 μm 、最佳 100 μm 至 500 μm 且藉由 SEM 圖像測定，其中長度經由與標度條比較來量測。

纖維與至少一種填料及/或顏料之組合可藉由在一或數個步驟中添加填料及/或顏料至纖維中來進行。亦可在一或數個步驟中向填料及/或顏料中添加纖維。填料及/或顏料以及纖維可在原纖維化步驟之前或期間一次性或分多份添加。然而，較佳在原纖維化之前添加。

以乾重計，纖維與填料及/或顏料之重量比較佳為 1:33 至 10:1、更佳 1:10 至 7:1、甚至更佳 1:5 至 5:1、典型地為 1:3 至 3:1、尤其 1:2 至 2:1 且最佳 1:1.5 至 1.5:1、例如 1:1。

填料及/或顏料之劑量可為關鍵。若存在過多填料及/或顏料，則此可能影響凝膠形成。因此，若在特定組合中未觀察到凝膠形成，則可能需要減少填料及/或顏料之量。

此外，在一具體實例中，在使組合原纖維化之前將組合儲存 2 至 12 小時、較佳 3 至 10 小時、更佳 4 至 8 小時、例如 6 小時，因為此理想地使纖維膨脹從而促進原纖維化。

可藉由在高 pH 值下儲存以及藉由添加纖維素溶劑（例如銅(II)乙二胺、酒石酸鐵鈉或氯化鋰/二甲基乙醯胺）或藉由此項技術中已知之任何其他方法來促進纖維膨脹。

原纖維化藉助於適用於其之任何裝置進行。該裝置較佳為均質機。其亦可為超細摩擦式研磨機，諸如 Masuko

Sangyo 有限公司 (Japan) 之 Supermasscolloider 或如 US 6,214,163 或 US 6,183,596 中所述之超細摩擦式研磨機。

任何市售均質機 (尤其高壓均質機) 均適於原纖化，其中懸浮液在高壓下壓縮穿過可能包含閥之節流孔 (restricted opening)，且在高壓下自節流孔對著位於節流孔正前方之硬衝擊表面釋放，由此減小粒徑。壓力可由泵 (諸如活塞泵) 產生，且衝擊表面可包含圍繞環形閥孔延伸之衝擊環。可用於本發明之均質機之實例為 GEA Niro Soavi 之 Ariete NS2006L。然而，尤其，亦可使用諸如 APV Gaulin 系列、HST HL 系列或 Alfa Laval SHL 系列之均質機。

此外，諸如超細摩擦式研磨機 (例如 Supermasscolloider) 之裝置宜用於本發明中。

關於在至少一種填料及/或顏料存在下製造奈米原纖維狀纖維素凝膠之更多細節可獲自歐洲專利申請案第 2 236 545 號。

此外，宜在凝膠形成後將在填料及/或顏料存在下產生之該等凝膠與其他額外未原纖化纖維及/或至少一種其他填料及/或顏料組合。

在此方面，額外未原纖化纖維較佳選自如上文所定義之纖維素纖維。然而，其他纖維材料亦宜用作本發明方法中之額外未原纖化纖維。

至少一種其他填料及/或顏料可選自包含以下之群：沉澱碳酸鈣 (PCC)；天然研磨碳酸鈣 (GCC)；經表面改質之碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；

海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。可具有六方方解石、方解石或文石晶體結構的沉澱碳酸鈣及/或可選自大理石、石灰石及/或白堊之天然研磨碳酸鈣尤其較佳。

在一特殊具體實例中，可能宜使用超細離散稜柱狀、偏三角面體或菱面體沉澱碳酸鈣。

此等額外填料及/或顏料亦可以粉末形式提供，但其較佳以懸浮液（諸如水性懸浮液）形式添加。在此情況下，懸浮液之固體含量並不關鍵，只要其為可泵送液體即可。

然而，已證明若至少一種其他填料及/或顏料在粒徑方面為相當精細之產品則尤其適宜，且尤其較佳包含至少一部分中值直徑 d_{50} 在奈米範圍內之粒子，與用於形成凝膠之相當粗粒之顏料及/或填料相反。

因此，另外較佳至少一種其他填料及/或顏料粒子之中值粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 、較佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $0.8\ \mu\text{m}$ 且最佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $0.5\ \mu\text{m}$ 、例如為 $0.3\ \mu\text{m}$ ，其中如上所述，對於中值粒徑 d_{50} 大於 $0.5\ \mu\text{m}$ 的粒子，使用 Sedigraph 5100 裝置測定重量中值粒徑，且對於中值粒徑 $d_{50} \leq 500\ \text{nm}$ 之粒子，使用 Malvern Zetasizer Nano ZS 測定體積中值粒徑。

關於奈米原纖維狀纖維素凝膠在該凝膠形成後與額外未原纖化纖維及/或其他填料及/或顏料組合之更多細節可獲自未公開的歐洲專利申請案第 10 161 166.3 號及第 10 161 173.9 號。

奈米原纖維狀纖維素凝膠中所用之礦物質材料以及任一種填料及/或顏料可與分散劑締合，諸如選自包含以下之群之分散劑：聚羧酸及/或其鹽或衍生物，諸如基於例如丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸之酯，例如丙烯醯胺或丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯，或其混合物之均聚物或共聚物；鹼金屬聚磷酸鹽、膦酸、檸檬酸及酒石酸及其鹽或酯；或其混合物。

礦物質材料以及多醣材料可分別藉助於任何熟知用於塗覆基質之設備，例如藉由此項技術中已知之台式塗覆 (bench coating)、簾幕式塗覆 (curtain coating)、刮塗、刀塗及其類似技術塗覆於基質或礦物質材料預塗層上。

尤其較佳 (尤其在實驗室規模) 為台式塗覆機，諸如可購自 Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Germany 之台式塗覆機，其中可視所需塗覆量而定，使用不同棒，諸如不同繞線棒。

為獲得最佳塗層覆蓋率，宜在下引前在棒前方裝載大量產物。由此確保存在足夠產物可塗覆，且在剩餘產物 (諸如纖維) 之情況下，若使用奈米原纖維狀凝膠，則其可用棒引除。

此後一特徵亦可充當再循環纖維保留部分同時傳遞可溶性及奈米精細部分至塗覆結構的手段。該過濾製程可用於降低製造能量，若藉由採用選擇性過濾及再使用纖維部分用於製造其他纖維素凝膠來使用奈米原纖維狀纖維素凝膠，則由此避免製造過程中黏度進一步升高及其相關的能

量損失，以及所需要有效加工，且由此提供總體奈米原纖維狀纖維素及微原纖維狀纖維素製造過程中可能的成本降低。

因此，施加吸收性礦物質材料預塗層亦可用以促進過濾製程以自精製程度較低的原纖維狀纖維素材料吸收強化液相。

該程序亦可使就地奈米原纖維狀製造方法之效率較佳，且因此可在有效循環過程中藉由送回在塗覆製程期間產生的過量微纖維狀保留物而半連續萃取重要奈米凝膠。

節約基質材料之機會清晰可辨：例如在造紙過程中，可降低精製成本及/或施用較高填料裝載量，或可使用更多再循環纖維。經改良之表面特性亦增強滲透性控制以達成經改良之可印刷性及製造成本有效性障壁層。

若較粗部分亦用作表面處理，然而，所設想之施用可能需要非接觸方法或尺寸壓縮型施用從而避免剪切元件中之尺寸排阻。使用氣刀元件亦可適用於吹去過量塗料。

非纖維素多醣材料（諸如基於澱粉之多醣材料）將不具有此等問題，且可使用下引棒順向施用。

礦物質材料以及多醣材料可彼此獨立地分別以一或多層塗覆於基質及/或礦物質材料預塗層上。

礦物質材料預塗層之總塗覆量可為 2 gm^{-2} 至 50 gm^{-2} 、較佳 5 gm^{-2} 至 40 gm^{-2} 、更佳 7 gm^{-2} 至 30 gm^{-2} 、最佳 8 gm^{-2} 至 25 gm^{-2} 。

多醣材料之總塗覆量可為 0.5 gm^{-2} 至 20 gm^{-2} 、較佳 1

gm^{-2} 至 15 gm^{-2} 、更佳 2 gm^{-2} 至 11 gm^{-2} 、最佳 3 gm^{-2} 至 5 gm^{-2} 。

本發明之另一態樣為提供一種藉由上文詳述之方法獲得的經塗覆基質。

因此，本發明之另一態樣為一種經塗覆基質，其包含礦物質材料預塗層及包含有含一或多種多醣之多醣材料之塗層，其中視所用多醣而定，多醣材料可由礦物質材料預塗層部分或完全吸收。亦有可能一部分多醣材料（諸如纖維素纖維）覆蓋礦物質材料而其餘多醣材料吸收至礦物質材料預塗層中。

在一較佳具體實例中，經塗覆基質為如上文所定義之塗覆紙。

最後，本發明之另一態樣為本發明之經塗覆基質之用途，其用作包裝材料、複合物、障壁層、印刷表面、強化助劑及/或黏合劑。

下述圖式及實施例及實驗用於說明本發明且不應以任何方式限制本發明。

實施例

1. 材料

基質：標準未塗覆之 80 gm^{-2} 無木複印紙（PlanoJet; Papyrus AB, Sweden）。

礦物質材料：表面反應之天然研磨碳酸鈣（Omyajet B6606; Omya AG, Oftringen, Switzerland; 參見圖 1）；重量中值粒徑 $d_{50} = 2.70 \text{ }\mu\text{m}$ （Sedigraph 5100）；比表面積 = $56 \text{ m}^2/\text{g}$ ；呈關於礦物質材料之固體含量為 50 wt% 的水性漿液

形式；

礦物質材料與以礦物質材料之量計 10 wt% 苯乙烯丙烯酸酯乳膠黏合劑 (Acronal S360D; BASF, Ludwigshafen, Germany) 混合且稀釋，以獲得 40 wt% 之總固體含量。

多醣材料：

PM 1：ARBOCEL MF 40-10 (J. Rettenmeyer und Söhne GmbH & Co. KG, Rosenberg, Germany)，固體含量為 10 wt%、中值粒子 (纖維) 直徑 $< 1 \mu\text{m}$ 及 $25 \mu\text{m}$ 濕篩殘餘物 $< 0.2 \text{ wt}\%$ 之奈米分散纖維素 (參見圖 2)。

PM 2：在碳酸鈣存在下使用溶解盤形成，隨後使用 Supermasscolloider 原纖化之奈米原纖維狀纖維素凝膠 (參見圖 3)。

使用安裝有溶解盤 ($d = 70 \text{ mm}$) 之 Pendraulik 攪拌器，在 2000 rpm 下混合 180 g 乾桉木漿、5820 g 自來水及 18 g Omyacarb 1 AV (可購自 Omya AG；精細碳酸鈣粉末，由高純度白大理石製成；由 Malvern Mastersizer X 所量測之重量中值粒徑 d_{50} 為 $1.7 \mu\text{m}$) (10:1 紙漿:填料，乾燥/乾燥) 至少 10 分鐘。如下所述，用 Supermasscolloider 加工此混合物。

用安裝有磨料類型 46 (磨料粒度 297-420 μm) 之碳化矽石料之超細摩擦式研磨機 (Masuko Sangyo 有限公司 (Japan) 之 Supermasscolloider (型號 MKCA 6-2)) 加工上述組成物。石料之間的時間調節至「-50」 μm (動態 0 點，如由供應商遞送之手冊中所述)。旋轉研磨機之速度設定為

第 1-5 次為 2500 rpm、第 6 及 7 次為 2000 rpm、第 8 及 9 次為 1500 rpm、第 10 及 11 次為 1000 rpm、第 12 及 13 次為 750 rpm，及第 14 及 15 次為 500 rpm。

PM 3：陽離子澱粉溶液（C-FILM 05978；Cargill International S.A, 1206 Geneva, Switzerland），製成 12 wt% 固體濃度。

比較實施例：

出於比較目的，使用如下所述之設備將上述多醣材料直接塗覆於基質上，亦即無礦物質材料之預塗層。

本發明之實施例：

為說明根據本發明將多醣材料與礦物質材料預塗層組合且由此使得多醣（尤其纖維素纖維材料）不穿過表面之益處，首先將由礦物質材料組成之離散雙峰多孔塗層（亦即具有粒內孔及粒間孔）直接施加於原紙上。

在台式塗覆機（Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Germany）上，使用一系列不同繞線棒將礦物質材料塗覆調配物施加於原紙上，獲得一系列不同塗覆量（參見下表）。

接著分別用上述多醣材料 PM 1、PM 2 及 PM 3 塗覆此等紙張，其亦各經塗覆至三種不同塗覆量。

2. 方法

當僅需要薄塗層時，使用可用於台式塗覆機的最細的棒。

由於多醣材料之水含量高，所得紙之波度成問題，尤其在施用較大量時。此問題藉由在乾燥期間使紙保持儘可

能平坦且在較大施用量之情況下，在多個施用層之間保持儘可能平坦來解決。

亦發現，為實現最佳塗層覆蓋率，應在下引前於棒前方裝載大量產物。由此確保存在足夠的精細原纖維凝膠可塗覆，且剩餘纖維可用棒引去。

由下表可見，當使用不同棒將礦物質材料-乳膠預塗層以及凝膠層塗覆於原紙本身上或礦物質材料-乳膠預塗層上時獲得的塗覆量。

礦物質材料預塗層	塗覆量/gm ⁻²				
	直接施加於原紙				
	棒 1*	棒 2*	棒 3*	棒 4*	
	9.99	11.13	18.21	28.46	
	施加於礦物質材料預塗層				
	棒 0*				
PM 1 x1 (單塗層)	4.10	2.92	4.02	2.97	2.52
PM 1 x2 (雙塗層)	8.31	7.49	5.17	5.50	4.16
PM 1 x3 (三塗層)	11.14	11.93	6.26	8.89	6.06
PM 2 x1 (單塗層)	2.60	2.10	2.26	3.54	2.06
PM 2 x2 (雙塗層)	3.34	2.96	2.21	3.92	2.26
PM 2 x3 (三塗層)	3.96	2.92	2.44	5.60	4.19
PM 3 x1 (單塗層)	2.23	2.76	2.37	3.60	1.07
PM 3 x2 (雙塗層)	5.39	4.14	4.45	5.33	4.65
PM 3 x3 (三塗層)	7.57	5.59	6.62	6.85	5.36

*棒 0 (白色) : 濕膜厚度 : 4 μm

棒 1 (黃色) : 濕膜厚度 : 6 μm

棒 2 (紅色) : 濕膜厚度 : 12 μm

棒 3 (綠色) : 濕膜厚度 : 24 μm

棒 4 (黑色) : 濕膜厚度 : 40 μm

對於各預塗覆基質，隨著施加的預塗層塗覆量增加，多醣材料之吸收量通常減小。其明顯指示未塗覆紙上多醣材料之吸收量由紙纖維基質之孔隙率界定，亦即於未塗覆紙上之固持性極差，且僅當施加顏料塗層時，將多醣材料捕獲於表面才改良固持性。材料之吸收量因此與滲透粗糙度相關，或當塗覆時，與塗層覆蓋率逆相關。

隨後使用 Voith 壓光機 HB THERM 系列 3，採用 4 次穿過單一輓隙 (nip)，在 90°C 下 40 巴負荷下將紙壓光。

3. 特性

3.1. 固持性

固持性基本上藉助於 SEM 圖像使用 LEO 435 VPi SEM 二次電子偵測器以肉眼評估。

為此，樣品用膠帶安置於標準鋁樣品夾上且用 50 nm 金預塗覆。

圖 5 展示僅未壓光原紙 (圖 5a) 及用 PM 1，亦即市售纖維素凝膠塗覆 (塗覆三次) 而無礦物質材料預塗層之未壓光原紙 (圖 5b) 之 SEM 圖像。

如自圖 5b 可見，雖然經 PM 1 相對良好的覆蓋 ($\times 3$)，但仍存在清楚的下層纖維輪廓且一些經凝膠穿透至紙張中。

如自展示僅用礦物質材料 (棒 4) 塗覆之未壓光原紙 (圖 6a) 及在礦物質材料層上用三層 PM 1 塗覆 (棒 4) 之未壓光原紙 (圖 6b) 之圖 6 可見，不再能辨識原紙纖維，但纖維素原纖維殘餘物清楚可見。

在原紙用礦物質材料塗覆後，不再能看出個別原紙纖維且用 PM 1 塗覆此原紙展示完全固持性。

由此清楚地展示礦物質材料預塗層改良纖維素凝膠覆蓋率。

用礦物質材料層預塗覆（棒 4），隨後用 PM 2（ $\times 3$ ）塗覆之樣品在 SEM 圖像中展示一些光斑及暗斑（圖 7a）。隨後用 PM 3（ $\times 3$ ）塗覆之樣品展示類似結果，但塗層更均勻（圖 7b）。

此外，獲得截面圖像（參見圖 8），展示一部分 PM 1（ $3\times$ ）原纖維部分固持於預塗層（棒 4）上。較大部分纖維固持於表面上，而奈米凝膠組分已過濾穿過礦物質材料之塗層結構且固持於礦物質材料之塗層結構內，由此形成根據 I 型樑原理提供尤其良好強度的層狀複合物。

如圖 9 可見，PM 3（ $3\times$ ）另一方面直接吸收至吸收層中，亦由此形成就地奈米複合物。

3.2. 粗糙度

經塗覆表面之粗糙度藉由表面輪廓量測術藉助於使用 Zeiss LSM 5 PASCAL 之共焦鐳射掃描顯微術（CLSM 或 LSCM）來測定，表面輪廓量測術為獲得不同深度之高解析度聚焦光學圖像之技術。在規定量測位置處之此等深度可轉化為粗糙度值。CLSM 分析能夠實現待製得之樣品之表面粗糙度的比較。

CLSM 粗糙度值展示於圖 10 中。各點為由下式計算之 10 個 3D 量測值之平均值（在紙張上之 10 個不同位置量測

深度特徵，接著計算此 10 個點之平均值)：

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [z(x_i, y_j) - \langle z \rangle]^2}$$

其中 R_q 為均方根離差。 N_x 及 N_y 之二重和描述 x 方向或 y 方向中之像素數目， z 為表面高度值且 $\langle z \rangle$ 為平均表面高度值。

由圖 10 可見，原紙樣品具有最粗糙表面，壓光賦予平滑效應，其中施加礦物質材料預塗層之值均見於圖 10 左側，標籤「原紙」上方。用礦物質材料塗覆原紙得到較低的粗糙度值，且壓光再次顯著降低此值。

當塗覆於紙本身以及較輕礦物質材料預塗層上時，塗覆以一層 PM 1 降低粗糙度。施加三層 PM 1 (PM 1×3) 具有較大效應，但此處吾等亦看出較重礦物質材料預塗層之較大效應 (三角形點)。

3.3. 彎曲剛度

使用樑法 (Lorentzen & Wettre 彎曲測試儀) 對未壓光樣品及壓光樣品兩者量測樣品之彎曲剛度。每一紙張量測八個樣品。沿加工方向切割此等紙張且四個自頂面量測且四個自背面量測。報導此八個量測值之平均值。

量測用遞增量之礦物質材料預塗覆且用遞增量之 PM 1、PM 2 及 PM 3 塗覆之未壓光紙及壓光紙之樣品的彎曲剛度，其結果展示於圖 11 中。

量測樣品彎曲剛度值隨著塗覆量之走向。如所預期，

該等值亦隨壓光而減小。為最大程度地改良剛度，需要較大預塗覆量。由此支持對改良硬化劑固持性之需要。

圖 12 a) 至 e) 非常清楚地展示本發明之益處。虛線形成與基質相比之參照，指示施加多醣材料預塗層之益處。紙及預塗層棒 1 對於未壓光樣品展示最多益處。預塗層棒 2 及棒 3 對於壓光樣品展示最多益處。

3.4. 滲透性

在為確保紙張平放由合適輕質砝碼施加之輕微過壓下，將一堆紙樣品（約 70 個切成 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 之紙張）置放於內徑為 30 mm 之 PTFE 模具（可購自 Prüfmaschinen AG, Dietikon, Switzerland）中且用以形成圓柱形包埋物。隨後，在模具周圍傾注樹脂（Technovit 4000；Heraeus Kulzer 有限公司，Wehrheim/Ts, Germany）以包埋紙。

所選固化樹脂迅速升高的黏度使得在樣品外部邊界局部產生約 1 mm 之穿透。由於樣品邊緣之不透性變化，此穿透深度清楚可見，且因此可校準。評估多孔樣品之開口區（亦即無樹脂），由此可確定可滲透的橫截面積。將樣品圓片置放於含有探測液之碟中，以便在置放於設備中之前使樣品空隙網飽和。在實驗中使用密度 $\rho = 773 \text{ kgm}^{-3}$ 且黏度 $\eta = 0.0034 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之十六烷。接著將樣品圓片置放於專門構建之壓敏元件中。使用樹脂包埋樣品使樣品剛性固定且密封於壓敏元件腔室中。由氮氣瓶提供氣體過壓。將壓敏元件固定於微量天平上，且 PC 使用專門開發的軟體（可獲自 Dr. C. J. Ridgway, Omya Development AG, CH 4665

Oftringen, Switzerland) 對天平數據之連續流進行取樣。此量測技術之詳情可見於 Ridgway 等人 [Ridgway 等人, 2003]。

連續流可根據達西滲透常數 (Darcy permeability constant) k 表示為

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-kA\Delta P}{\eta l}$$

其中 $dV(t)/dt$ 定義為每單位橫截面積 A 之通量或體積流量， ΔP 為樣品上所施加的壓力差， η 為液體之黏度且 l 為樣品長度，在此情況下以紙張數目乘以紙張厚度 (sheet caliper) 來計算。

已量測具有較大預塗覆量及用凝膠 1 至 3 塗覆一次或三次之壓光樣品的滲透性。結果展示於圖 13 中，且可看出用 PM 1 塗覆藉由封閉吸收性預塗層表面從而形成液體(油)障壁層來顯著降低滲透性。PM 2 亦降低滲透性。施加 PM 3 給予預塗層以幾乎密封效應，從而產生極低滲透性值。

【圖式簡單說明】

如下所述之 SEM 圖像藉由以下步驟獲得：將樣品固定於探針座上，用金塗覆此樣品以使其導電，隨後將樣品置放於 SEM (掃描電子顯微鏡) 設備之高真空室內 (真空：約 $2-3 \times 10^{-5}$ 毫巴，室溫，電壓：30 kV，工作距離：10 mm) 且開始成像。若進行先前樣品製備，則有指示。

圖 1 展示表面反應之天然研磨碳酸鈣的 SEM 圖像。藉由用噴霧器將表面反應之天然研磨碳酸鈣噴塗於濾紙上來

製備樣品。接著，在室溫下乾燥具有樣品層之濾紙。

圖 2 (a) 及 (b) 展示市售奈米分散纖維素凝膠在冷凍乾燥後在不同放大倍數下之 SEM 圖像。用液氮將固體含量為 10 wt% 材料於水中之樣品衝擊霜凍，隨後真空冷凍乾燥衝擊霜凍的樣品 (約 0.080 毫巴，溫度約 -55°C)。

圖 3 展示在碳酸鈣存在下形成之奈米原纖維狀纖維素凝膠之 SEM 圖像：(a) 冷凍乾燥後，(b) 以懸浮液形式噴塗於濾紙上，隨後乾燥。用液氮將固體含量為 0.5 wt% 材料於水中之樣品 (a) 衝擊霜凍，隨後真空冷凍乾燥衝擊霜凍的樣品 (約 0.080 毫巴，溫度約 -55°C)。固體含量為 0.5 wt% 材料於水中之樣品 (b) 用噴霧器噴塗於濾紙上。在室溫下乾燥具有樣品層之濾紙。

圖 4 展示不同多醣材料分別於未塗覆基質及礦物質材料基質上之塗覆量 (吸收量) 與量定施用體積之關係。

圖 5 展示僅未壓光原紙 (圖 5a) 及用市售纖維素凝膠塗覆 (塗覆三次) 之未壓光原紙 (圖 5b) 之 SEM 圖像。

圖 6 展示僅用礦物質材料塗覆之未壓光原紙 (圖 6a) 及在礦物質材料層上用三層市售纖維素凝膠塗覆之未壓光原紙 (圖 6b) 的 SEM 圖像。

圖 7 展示用礦物質材料預塗覆，隨後用在碳酸鈣 (圖 7a) 及澱粉材料 (圖 7b) 存在下形成之奈米原纖維狀纖維素凝膠塗覆之原紙的 SEM 圖像。

圖 8 為市售纖維素凝膠於未壓光原紙上之吸收性礦物質材料預塗層上之纖維固持物的截面 SEM 圖像。

圖 9 為吸收至未壓光原紙上之礦物質材料預塗層之表面中之澱粉材料的截面 SEM 圖像。

圖 10 為所選經塗覆樣品之粗糙度值之圖解。

圖 11 為用遞增量之礦物質材料預塗覆且用遞增量之市售纖維素凝膠塗覆之未壓光紙及壓光紙之彎曲剛度的圖解，纖維素凝膠包含填料及澱粉材料。

圖 12 a) 至 e) 為用遞增量之礦物質材料預塗覆且用遞增量之市售纖維素凝膠塗覆之未壓光紙及壓光紙之彎曲剛度的較詳細圖解，纖維素凝膠包含填料及澱粉材料且展示本發明之益處。

圖 13 為用遞增量之礦物質材料預塗覆且用遞增量之市售纖維素凝膠塗覆之未壓光紙及壓光紙之滲透性之圖解，纖維素凝膠包含填料及澱粉材料。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造經塗覆基質之方法，

其特徵在於以下步驟：

提供基質；

提供至少一種礦物質材料，該礦物質材料選自包含礦物質顏料及/或填料之群；

提供包含一或多種多醣之多醣材料；

用該至少一種礦物質材料塗覆該基質，以獲得含有 2 gm^{-2} 至 50 gm^{-2} 礦物質材料預塗層，及

用該包含一或多種多醣之多醣材料塗覆該礦物質材料預塗層以獲得經塗覆基質。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，

其特徵在於該基質選自包含以下之群：紙及板，諸如壓光及未壓光、塗覆及未塗覆之紙及板；合成紙；非編織產品；包裝材料；建築材料，諸如裝飾用紙及紙板；及表面修飾物。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質顏料及/或填料選自包含以下之群：沉澱碳酸鈣 (PCC)；天然研磨碳酸鈣 (GCC)；經表面改質之碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；二氧化鈦；及其混合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料選自經表面改質之碳酸鈣，

該等經表面改質之碳酸鈣為天然碳酸鈣與二氧化碳及一或多種酸之反應產物，其中該二氧化碳藉由酸處理就地形成及/或由外部來源供應。

5.如申請專利範圍第 3 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料選自經表面改質之碳酸鈣，該等經表面改質之碳酸鈣為包含 PCC 之顏料與 H_3O^+ 離子及與至少一種能夠形成水不溶性鈣鹽的陰離子之反應產物，該陰離子溶解於水性介質中形成包含經表面反應之 PCC 之顏料的漿液，其中該經表面反應之 PCC 包含形成於至少部分 PCC 表面上之該陰離子之不溶性且至少部分結晶鈣鹽，且提供過量已溶解鈣離子。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料具有 $0.01\ \mu m$ 至 $50\ \mu m$ 之中值粒徑。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料具有 $0.05\ \mu m$ 至 $25\ \mu m$ 之中值粒徑。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料以具有 10 wt% 至 80 wt% 之固體含量的水性懸浮液形式提供。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料以具有 20 wt% 至 75 wt% 之固體含量的水性懸浮液形式提供。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料與黏合劑組合提供。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，

其特徵在於該黏合劑選自包含以下之群：苯乙烯丙烯酸酯乳膠澱粉、蛋白質、苯乙烯丁二烯乳膠、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯及其混合物。

12.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於包含於該多醣材料中之該一或多種多醣選自包含直鏈及分支鏈多醣之群，諸如纖維素、澱粉、幾丁質、聚葡萄糖胺糖、果膠、三仙膠及聚葡萄糖及其衍生物。

13.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該包含一或多種多醣之多醣材料呈乾燥狀態或呈懸浮液、溶液、分散液或乳液形式，或呈凝膠，尤其奈米凝膠形式，其中該液體介質可為水或有機溶劑。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該包含一或多種多醣之多醣材料為奈米原纖維狀纖維素凝膠。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，

其特徵在於該奈米原纖維狀纖維素凝膠藉由在至少一種填料及/或顏料存在下原纖維化纖維素纖維直至形成凝膠而製得。

16.如申請專利範圍第 14 項之方法，

其特徵在於該等纖維素纖維選自紙漿中所含之該等纖維素纖維，該等紙漿選自包含以下之群：桉木漿、雲杉木漿、松木漿、山毛櫸木漿、大麻漿、棉漿、竹漿、甘蔗渣、

以及再循環及/或脫墨紙漿及其混合物。

17.如申請專利範圍第 15 項之方法，

其特徵在於該填料及/或顏料選自包含以下之群：沉澱碳酸鈣 (PCC)、天然研磨碳酸鈣 (GCC)、經表面改質之碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物；且具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，

其特徵在於該填料及/或顏料選自包含以下之群：具有六方方解石、方解石或文石晶體結構的沉澱碳酸鈣，尤其超細離散稜柱狀、偏三角面體或菱面體沉澱碳酸鈣；選自大理石、石灰石及/或白堊之天然研磨碳酸鈣；及其混合物。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，

其特徵在於該填料及/或顏料具有 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑。

20.如申請專利範圍第 14 項之方法，

其特徵在於該等奈米原纖維狀纖維素凝膠與其他額外未原纖化纖維及/或至少一種其他填料及/或顏料組合。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，

其特徵在於該至少一種其他填料及/或顏料具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，

其特徵在於該至少一種其他填料及/或顏料具有 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑。

23.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料以及該包含一或多種多醣之多醣材料彼此獨立地分別以一或多層塗覆於該基質及/或該礦物質材料預塗層上。

24.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該礦物質材料預塗層之總塗覆量為 5 gm^{-2} 至 40 gm^{-2} 。

25.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該多醣材料之總塗覆量為 0.5 gm^{-2} 至 20 gm^{-2} 。

26.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該多醣材料之總塗覆量為 1 gm^{-2} 至 15 gm^{-2} 。

27.一種經塗覆基質，其藉由如申請專利範圍第 1 項至第 26 項中任一項之方法獲得。

28.如申請專利範圍第 27 項之經塗覆基質，

其特徵在於該多醣材料可由該礦物質材料預塗層部分或完全吸收。

29.如申請專利範圍第 27 項或第 28 項之經塗覆基質，

其特徵在於該多醣材料之一部分覆蓋該礦物質材料，而該多醣材料之其餘部分吸收至該礦物質材料預塗層中。

30.如申請專利範圍第 27 項或第 28 項之經塗覆基質，

其特徵在於其為經塗覆之紙。

31.如申請專利範圍第 29 項之經塗覆基質，其特徵在於

其為經塗覆之紙。

32. 一種如申請專利範圍第 27 項至第 31 項中任一項之基質之用途，其用作包裝材料、複合物、障壁層、印刷表面、強化助劑及/或黏合劑。

八、圖式：

(如次頁)