



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0808880-2 B1



(22) Data do Depósito: 12/03/2008

(45) Data de Concessão: 26/02/2019

(54) Título: SISTEMA DE REVEZAMENTO AUTOMÁTICO DE BOMBA.

(51) Int.Cl.: C01G 25/00; D21H 19/12; D21H 19/64; D21H 21/20; D21H 17/66.

(30) Prioridade Unionista: 26/03/2007 FR 07/54032.

(73) Titular(es): ARCHROMA IP GMBH.

(72) Inventor(es): CLAUDE TROUVE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008052940 de 12/03/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/116755 de 02/10/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/09/2009

(57) Resumo: "MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE CARBONATO DE ZIRCÔNIO E UM SAL DE METAL ALCALINO E USO DA MESMA, BEM COMO MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE UM PRODUTO À BASE DE CELULOSE". A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, em que um composto zircônio e um bicarbonato de metal alcalino são reagidos, na fase aquosa, com uma razão molar de bicarbonato para zircônio igual a ou maior do que 4:1. A invenção refere-se também ao uso da dita composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino como agente de insolubilização em um banho de revestimento para papel ou papelão.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE CARBONATO DE ZIRCÔNIO E UM SAL DE METAL ALCALINO E USO DA MESMA, BEM COMO MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE UM PRODUTO À BASE DE CELULOSE".

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino e ao uso da dita composição como agente insolubilizante em banhos de revestimento para papel ou papelão.

[002] Soluções aquosas de carbonato de zircônio e de um sal de metal alcalino tal como, por exemplo, o sal de potássio, estão industrialmente disponíveis e podem ser usadas onde houver uma necessidade de zircônio solúvel em um meio alcalino. Isto é porque se sabe que esses sais de zircônio podem ser usados para dar ligantes naturais, em solução aquosa, insolúvel, tal como amido, caseína ou carboximetilcelulose (CMC), ou ligantes sintéticos, tais como látices ou álcool de polivinila, e formar películas insolúveis, então melhorando a resistência à água, à fricção, a calor e a solventes.

[003] Essas soluções de zircônio são usadas em vários campos tecnológicos, em particular em tinta aquosa e em formulações de tinta e, mais particularmente, em banhos de revestimento pretendidos para o revestimento ou impregnação de papel ou papelão, a fim de melhorar a aparência, a resistência à abrasão a úmido, a pegada, a resistência e a habilidade em receber impressão.

[004] Soluções aquosas de carbonato de zircônio potássio (KZC) são convenientemente preparadas aquecendo uma solução aquosa de carbonato de zircônio básico (BZC) com uma solução de carbonato de potássio com uma razão molar de carbonato para zircônio de menos do que ou igual a 2, conforme descrito na US 4 061 720 ou FR-A-2 156 879.

[005] A FR-A-2 088 550 menciona que BZC pode ser substituído por oxiclreto de zircônio (ZrOCl_2) e que é possível usar uma solução de bicarbonato de potássio na presença de hidróxido de potássio.

[006] O trabalho "Aqueous Chemistry of Zirconium(IV) in Carbonate Media", *Helvetica Chimica Acta*, 83, 414-427, (2000), ensina que essas soluções podem ser obtidas através da adição de uma solução de ZrOCl_2 a uma solução compreendendo carbonato de potássio e bicarbonato de potássio ou apenas carbonato de potássio.

[007] No entanto, o uso das soluções aquosas de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino como agente insolubilizante, também conhecido como agente de reticulação, não dá resultados satisfatórios, particularmente com relação à resistência do revestimento a atrito a úmido.

[008] Surpreendentemente, a Empresa Requerente constatou que o uso de bicarbonatos no lugar de carbonatos com uma razão molar de bicarbonato para zircônio pelo menos igual a 4, na preparação das ditas soluções, torna possível obter aquosos de carbonatos de zircônio e um sal de metal alcalino que são mais eficazes do que soluções comerciais.

[009] A matéria-objeto da presente invenção é então um processo para a preparação de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, caracterizado pela reação, na fase aquosa, de um composto zircônio e um bicarbonato de metal alcalino com uma razão molar de bicarbonato para zircônio igual a ou maior do que 4:1.

[0010] O termo "composto zircônio" significa carbonato de zircônio básico, também conhecido como BZC ou ZBC, oxiclreto de zircônio (ZrOCl_2), também conhecido como ZOC e sulfato de zircônio básico, também conhecido como BZS, carbonato de zircônio básico sendo preferido.

[0011] O termo "sal de metal alcalino" significa o sal de potássio ou sódio, o sal de potássio sendo preferido.

[0012] O termo "bicarbonato de metal alcalino" significa bicarbonato de sódio ou bicarbonato de potássio, bicarbonato de potássio sendo preferido.

[0013] De acordo com um aspecto preferido, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de carbonato de zircônio potássio aquosa, caracterizado pela reação, na fase aquosa, entre um composto zircônio e bicarbonato de potássio com uma razão molar de bicarbonato para zircônio igual a ou maior do que 4:1.

[0014] A razão molar de bicarbonato para zircônio é igual a ou maior do que 4:1, em particular entre aproximadamente 4:1 e aproximadamente 6:1.

[0015] De preferência, a dita razão molar é igual a aproximadamente 4:1.

[0016] O carbonato de zircônio básico, o oxiclreto de zircônio e o sulfato de zircônio básico, que podem ser usados de acordo com a invenção, são produtos comerciais geralmente disponíveis nas formas sólida e hidratada. Vantajosamente, o carbonato de zircônio básico será usado na forma de pó, conforme vendido pela Astron.

[0017] Tipicamente, o composto zircônio é adicionado a uma solução aquosa de bicarbonato de metal alcalino.

[0018] A reação do composto zircônio com o bicarbonato de metal alcalino pode ser realizada em temperatura ambiente, mas ela é facilitada por aquecimento.

[0019] De acordo com uma modalidade preferida, após ter adicionado os vários ingredientes em temperatura ambiente, a solução obtida é trazida com agitação para uma temperatura entre 30 e 80° C, de preferência para 70° C, por 1 hora a 24 horas, de preferência 4 horas.

[0020] A estabilidade das soluções de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, obtidas de acordo com o processo da invenção,

pode ser melhorada através da adição de um agente de estabilização, conforme descrito na FR-A-2 088 550. Pode ser feita menção, a título de exemplo, de ácido tartárico ou ácido glucônico, que é vantajosamente adicionado na proporção de 1 a 2% aproximadamente com relação ao peso da solução final. O ácido tartárico ou glucônio pode ser adicionado antes ou após a reação entre o composto zircônio e o bicarbonato de metal alcalino, de preferência antes da reação.

[0021] A composição aquosa de carbonato de zircônio e sal de metal alcalino obtida é estável com o tempo e de preferência tem uma concentração de 10 a 12% aproximadamente em peso de zircônio, expresso como ZrO_2 , e um teor de sólidos alto, de 50 a 55% aproximadamente. A composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino obtida tem um pH maior do que 8 e menor do que 10, particularmente entre 8,5 e 9,6, aproximadamente.

[0022] As composições obtidas de acordo com a invenção, exibem propriedades vantajosas quando elas são introduzidas em composições para o tratamento de produtos à base de celulose, em particular em banhos de revestimento.

[0023] Elas tornam possível, em particular, melhorar a resistência à abrasão a úmido, a resistência à pegada a úmido e a inércia com relação à água dos substratos tratados, tal como papel ou papelão, tal como, por exemplo, papel do tipo para impressão de escrita, jornal, papel reciclado, papel de embrulho, papel do tipo "*test liner*", parte traseira de rótulos autoadesivos ou papelão na superfície lisa.

[0024] Outra matéria-objeto da invenção é então o uso de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, obtida através do processo descrito acima, como agente de insolubilização em uma composição aquosa para o tratamento de um produto à base de celulose, de preferência papel ou papelão.

[0025] Na presente invenção, o banho de revestimento pode ser:

- ou depositado na superfície sobre o produto à base de celulose em uma ou mais camadas enquanto limitando a penetração dentro da superfície a ser tratada, uma operação geralmente conhecida como revestimento;

- ou trazido em contato com o produto à base de celulose com o objetivo de obter penetração dentro do produto à base de celulose em um ou mais estágios, uma operação geralmente conhecida como impregnação.

[0026] Em particular, outra matéria-objeto da invenção é um método para tratamento de um produto à base de celulose, de preferência papel ou papelão, onde um banho de revestimento compreendendo pelo menos um ligante, um agente insolubilizante e opcionalmente um pigmento, é aplicado na superfície do dito produto à base de celulose, caracterizado pelo fato de que o agente de insolubilização é uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, obtida de acordo com o processo descrito acima.

[0027] De acordo com outro aspecto, a invenção refere-se também a um método para tratamento de um produto à base de celulose, de preferência papel ou papelão, onde um banho de revestimento compreendendo pelo menos um ligante, um agente de insolubilização e opcionalmente um pigmento é trazido em contato com o dito produto à base de celulose, caracterizado pelo fato de que o agente de insolubilização é uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino obtida de acordo com o processo descrito acima.

[0028] De acordo com um aspecto preferido para implementação da invenção, o agente de insolubilização é uma composição de carbonato de zircônio potássio aquosa obtida de acordo com o processo descrito acima.

[0029] Um banho de revestimento é uma mistura aquosa

compreendendo pelo menos um ligante, um agente de insolubilização e, opcionalmente, um pigmento bem como, opcionalmente, aditivos funcionais. Em geral, os pigmentos usados são escolhidos de caulim, carbonato de cálcio, dióxido de titânio e suas misturas. Outros pigmentos, tais como hidrato de alumina, branco cetim, silicatos ou pigmentos sintéticos, podem ser também usados para aplicações específicas.

[0030] Os ligantes podem ser de origem natural ou sintética. Menção pode ser feita, dentre ligantes naturais, de amido, amido modificado (por exemplo, oxidado ou modificado por enzima), proteína de soja e caseína.

[0031] Mais geralmente, é feito uso de ligantes sintéticos, tal como látices de estireno/butadieno, látices de acetato de polivinila, látices de acrilato ou álcool de polivinila.

[0032] De acordo com um aspecto preferido, os ligantes usados na presente invenção podem ser escolhidos de látices funcionalmente modificados, por exemplo, látices modificados com grupos hidroxila, particularmente com grupos carboxila, em particular grupos carboxilato de sódio. Menção pode ser feita, a título de exemplo, do látex de estireno/butadieno DL 950 vendido pela DOW.

[0033] Os banhos de revestimento, que podem ser usados na presente invenção, podem também compreender aditivos, tais como dispersantes, modificadores de viscosidade (carboximetilcelulose ou hidroxietilcelulose, por exemplo), agentes lubrificantes, bactericidas, agentes de controle do pH, repelentes, agentes de brilho, corantes ou agentes antiespumantes.

[0034] O pH dos ditos banhos de revestimento é geralmente entre 7 e 9, de preferência entre 7 e 8,6.

[0035] Em geral, a quantidade de agente de insolubilização da presente invenção no banho de revestimento está entre 1 e 20 partes

como tal por 100 partes de ligante sob condições secas, de preferência entre 3 e 15 partes como tal por 100 partes de ligante sob condições secas.

[0036] O banho de revestimento é aplicado através de métodos conhecidos *per se*. Menção pode ser feita, a título de exemplo, do processo com um rolo aplicador, prensa de colagem ou prensa de colagem de pré-medição.

EXEMPLO 1

[0037] Preparação de uma solução de carbonato de zircônio potássio compreendendo 11% em peso de ZrOs seco com relação à solução como tal e 4 mols de bicarbonato por mol de zircônio.

[0038] 11 g de ácido tartárico são adicionados a 357 g de água com agitação e em temperatura ambiente. Subsequentemente, 390 mg de bicarbonato de potássio são adicionados, seguido por 299 g de carbonato de zircônio básico (ZrO_2 a 40%; Astron). Quando a adição está completa, a solução é aquecida a 70° C por 5 horas.

[0039] 1057 g de solução incolor clara tendo um pH de aproximadamente 9,3, um teor de sólidos de 53,7% e uma turbidez NTU de 7 são obtidos.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

[0040] Preparação de uma solução de carbonato de zircônio potássio compreendendo 10% em peso de ZrO_2 seco com relação à solução como tal e 4 mols de carbonato por mol de zircônio.

[0041] 5,5 g de ácido tartárico são adicionados a 178,5 g de água com agitação e em temperatura ambiente. Subsequentemente, 250 g de carbonato de potássio são adicionados, seguido por 140 g de carbonato de zircônio básico (ZrO_2 a 40%; Astron). Quando a adição está completa, a solução é aquecida a 70° C por 24 horas.

[0042] 574 g de uma solução laranja clara tendo um pH de aproximadamente 13,24, um teor de sólidos de 59,17% e uma turbidez

NTU de 15 são obtidos.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

[0043] Foi feito uso de carbonato de cálcio vendido pela Omya (Hydrocarb® 90), um caulim vendido pela Huber Engineered Materials (Hydragloss®), um látex de estireno/butadieno vendido pela Dow (DL 950) e carboximetilcelulose (CMC) vendido pela Noviant (Finfix® 10).

[0044] Várias formulações C1 a C4 foram preparadas, cujas composições são dadas na Tabela 1 abaixo. As quantidades são dadas como partes secas.

[0045] A formulação C1 não compreende um agente de insolubilização. A formulação C2 corresponde ao uso de uma composição de insolubilização preparada de acordo com a invenção (Exemplo 1). A formulação C3 corresponde ao uso de uma composição de insolubilização, conforme descrito no Exemplo Comparativo 1. A formulação C4 corresponde ao uso de uma solução de carbonato de zircônio potássio aquosa comercial compreendendo 19,5% de ZrO_2 seco com relação à solução como tal, um teor de sólidos de 50% e um pH de 11-11,5.

TABELA 1

	C1	C2	C3	C4
carbonato de cálcio	50	50		
caulim	50	50	50	50
látex	10	10	10	10
CMC	0,35	0,35	0,35	0,35
agente de insolubilização (Exemplo 1)		1,2		
agente de insolubilização (Exemplo Comparativo 1)			1,5	
agente de insolubilização (produto comercial)				0,65

[0046] Nos exemplos, foi feito uso de papel não-revestido exibindo

uma gramagem de 80 g/m². O papel foi revestido com as formulações C1 a C4 com uma deposição de aproximadamente 26 g/m² usando uma haste com rosca, seguido com secagem ao forno a 105° C em um forno por 2 minutos.

[0047] A abrasão a úmido Taber foi subsequentemente determinada sobre o papel revestido. A abrasão a úmido Taber foi realizada de acordo com o Padrão Frances emendado Q 03-055, com espécies de teste anulares com diâmetros interno e externo de 120 e 7 mm, respectivamente, com 10 revoluções, rodas CS O, sob uma pressão de 1N, na presença de 10 ml de água, seguido por enxágue com 10 ml de água; esses 20 ml de água são coletados e levados para 25 ml com água e então a turvação desses 25 ml de água é determinada com um medidor de turvação Hach. A turvação encontrada é expressa em unidades NTU (quanto menores os valores de turvação, melhor a resistência) e os resultados obtidos são relatados na Tabela 2 abaixo.

TABELA 2

	C1	C2	C3	C4
Turvação (NTU)	277	182	245	265

[0048] A análise dos resultados mencionados na Tabela 2 mostra que, com relação às tiras de papel preparadas de acordo com as técnicas da técnica anterior, com uma dose equivalente de ZrO₂, a composição de insolubilização preparada de acordo com a invenção torna possível obter um papel revestido exibindo uma melhor resistência à abrasão a úmido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino, caracterizado pelo fato de que compreende um estágio consistindo em reação, na fase aquosa, de um composto de zircônio e um bicarbonato de metal alcalino, com uma razão molar de bicarbonato para zircônio igual a ou maior do que 4:1,

em que o composto zircônio é escolhido de carbonato de zircônio básico, oxicloreto de zircônio (ZrOCl_2) e sulfato de zircônio básico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o bicarbonato de metal alcalino é escolhido de bicarbonato de potássio e bicarbonato de sódio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a razão molar de bicarbonato para zircônio está entre 4:1 e 6:1.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a razão molar de bicarbonato para zircônio é 4:1.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende a adição de um agente de estabilização.

6. Uso de uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino obtida através do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que é como agente de insolubilização em uma composição aquosa para o tratamento de um produto à base de celulose.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o produto à base de celulose é escolhido de papel e papelão.

8. Uso de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado

pelo fato de que a dita composição de tratamento é um banho de revestimento.

9. Uso de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o banho de revestimento é pretendido para a impregnação ou revestimento de papel ou papelão.

10. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que a dita composição aquosa de carbonato de zircônio e sal de metal alcalino tem uma concentração de 10 a 12% em peso de zircônio, expresso como ZrO_2 , e/ou um teor de sólidos de 50 a 55%.

11. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que a dita composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino tem um pH maior do que 8 e menor do que 10, de preferência entre 8,5 e 9,6.

12. Método para o tratamento de um produto à base de celulose, caracterizado pelo fato de que um banho de revestimento compreendendo pelo menos um ligante, um agente de insolubilização e, opcionalmente, um pigmento é aplicado à superfície do dito produto à base de celulose, em que o agente de insolubilização é uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino obtida de acordo com o processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

13. Método para o tratamento de um produto à base de celulose, caracterizado pelo fato de que um banho de revestimento compreendendo pelo menos um ligante, um agente de insolubilização e, opcionalmente, um pigmento é trazido em contato com o dito produto à base de celulose, em que o agente de insolubilização é uma composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino obtida de acordo com o processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

14. Método de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o produto à base de celulose é escolhido entre papel e papelão.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que a dita composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino tem uma concentração a partir de 10 a 12% em peso de zircônio, expresso como ZrO_2 , e/ou teor de sólidos de 50 a 55%.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo fato de que a dita composição aquosa de carbonato de zircônio e um sal de metal alcalino tem um pH de mais do que 8 e menos do que 10, de preferência entre 8,5 e 9,6.