



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062273 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201580006120.5

贝罗·罗德里格斯

(22)申请日 2015.01.29

维尔日妮·安杰拉·若尔热特·伯登

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

申请公布号 CN 106062273 A

代理人 巩克栋 杨生平

(43)申请公布日 2016.10.26

(51)Int.CI.

D21C 9/10(2006.01)

(30)优先权数据

D21H 19/44(2006.01)

14000349.2 2014.01.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.07.27

US 5504055 A,1996.04.02,
US 2009317549 A1,2009.12.24,
US 3740366 A,1973.06.19,
WO 9906478 A1,1999.02.11,
CN 103119145 A,2013.05.22,
CN 1220659 A,1999.06.23,

(86)PCT国际申请的申请数据

审查员 李轲

PCT/EP2015/000174 2015.01.29

权利要求书2页 说明书11页

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/113767 EN 2015.08.06

(73)专利权人 昂高法国有限公司

地址 法国特鲁斯里一布雷尔

(72)发明人 戴米恩·朱利安·科尔佩

克莉丝汀·让尼娜·莱托费特·卡

(54)发明名称

含被碳酸盐和羧酸配体配合的多价金属的水性组合物及其用途

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种碳酸盐和一种羧酸的锌基水性组合物，其由锌化合物、碳酸盐和羧酸制备，并涉及其作为用于纤维基底例如纸、板、非织造物或纺织物的涂料浴中的不溶化试剂的用途。

1. 用于着色涂料溶的不溶化试剂，其含包含至少一种多价金属的配合物，其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合；

其中，所述至少一种多价金属的来源选自对应的金属氯化物、金属氧化物、金属硫酸盐及它们的组合或混合物；且其中所述至少一种碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钾及它们的组合或混合物，

其中所述至少一种多价金属是锌或铝，

其中所述不溶化试剂的pH值为大于9。

2. 根据权利要求1的不溶化试剂，其中所述至少一种多价金属选自过渡金属和主族金属。

3. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂，其中所述至少一种多价金属的来源选自碳酸锌、氯化锌($ZnCl_2$)、氧化锌、硫酸锌、氧化铝、硫酸铝、氯化铝($AlCl_3$)及它们的组合或混合物。

4. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少10摩尔%，和多达65摩尔%，的碳酸盐配体；和至少35摩尔%，和多达90摩尔%的羧酸配体，其中羧酸配体和碳酸盐配体的量的总和为100摩尔%。

5. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少20摩尔%的碳酸盐配体。

6. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少30摩尔%的碳酸盐配体。

7. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为多达60摩尔%的碳酸盐配体。

8. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为多达50摩尔%的碳酸盐配体。

9. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为30至50摩尔%之间的碳酸盐配体。

10. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少40摩尔%的羧酸配体。

11. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少50摩尔%的羧酸配体。

12. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为多达80摩尔%的羧酸配体。

13. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为多达70摩尔%的羧酸配体。

14. 根据权利要求4所述的不溶化试剂，其中所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为50至70摩尔%的羧酸配体。

15. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂，其中所述至少一种羧酸配体被至少一种进一步的亲水基团官能化。

16. 根据权利要求15所述的不溶化试剂，其中所述亲水基团选自：醇基、胺基、酰胺基、磺酸基、羧酸基、酯基、磷-氧酸基、碳酸盐基及它们的组合。

17. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中所述至少一种碳酸盐配体的来源选自无机碳酸盐。

18. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中所述至少一种羧酸配体的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

19. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中所述至少一种多价金属的来源选自氧化锌、碳酸锌及它们的组合或混合物;和所述至少一种碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钾、碳酸氢铵及它们的组合或混合物;和所述至少一种羧酸配体的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

20. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中所述组合物的pH值为大于10。

21. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中Zn离子的浓度,表示为Zn0,在从3至20重量%的范围内。

22. 根据权利要求1或2所述的不溶化试剂,其中所述组合物进一步包含至少一种添加剂。

23. 根据权利要求22所述的不溶化试剂,其中所述至少一种添加剂选自由稳定剂组成的组。

24. 制备根据前述权利要求任一项所述的不溶化试剂的方法,其包含将多价金属的至少一种盐与至少一种碳酸盐和至少一种羧酸混合。

25. 涂覆纤维基基底的方法,其包括使所述基底与水性组合物接触的步骤,所述水性组合物包含含至少一种多价金属的配合物,其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合;

其中,所述至少一种多价金属的来源选自对应的金属氯化物、金属氧化物、金属硫酸盐及它们的组合或混合物;

其中所述至少一种多价金属是锌或铝;和

其中所述至少一种碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钾及它们的组合或混合物。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述纤维基基底为纤维素基基底。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中所述纤维基基底为纸、板、非织造物或纺织物基底。

28. 如权利要求25中定义的水性组合物用于处理纤维基基底的浸渍或涂覆的用途。

29. 根据权利要求28所述的用途,其中所述纤维基基底为纤维素基基底。

30. 根据权利要求28所述的用途,其中所述纤维基基底为纸、板、非织造物或纺织物。

31. 包含根据权利要求1-23任一项所述的不溶化试剂或包含如权利要求25中定义的水性组合物的着色涂料浴。

含被碳酸盐和羧酸配体配合的多价金属的水性组合物及其用途

技术领域

[0001] 本申请涉及含被至少一种碳酸盐和至少一种羧酸配体配合的多价金属的配合物的水性组合物，并涉及所述组合物作为用于纤维基底例如纸、板、非织造物和纺织物的处理的涂料浴中的不溶化试剂。

背景技术

[0002] US 4,350,788教导氧化锌颜料可用于交联粘合聚合物。已知氧化锌颜料可用于着色(render)在水溶液中不可溶的合成粘合剂，例如乳胶或聚乙烯醇，和用于形成不可溶的膜，从而提高对水、摩擦、热和溶剂的抗性。

[0003] 然而，作为氧化锌颜料，以其固体形式，只提供有限的反应性表面，这些粉末的使用具有如下缺点：只提供非常有限的效率。因此，这些颜料的使用不给出令人满意的结果，特别是关于涂层对湿擦的抗性。

[0004] US 3,740,366和EP 0 182 628教导水性多价金属配合物，例如二甘氨酸锌盐(ZDG)可用于着色在水溶液中不可溶的合成粘合剂，例如乳胶或聚乙烯醇，和用于形成不可溶的膜，从而提高对水、摩擦、热和溶剂的抗性。

[0005] 这些多价金属二甘氨酸盐的溶液被应用在多个技术领域，特别是在水性油墨和颜料制剂中和可能地在旨在用于涂覆或浸渍纸或板以改善外观、湿耐磨性、表面剥起(picking)、强度和接收印刷的能力的涂料浴中。

[0006] 然而，这些溶液的使用的缺点是仅提供非常有限的效率。因此，这些组合物的使用不给出令人满意的结果，特别是关于涂层对湿擦的抗性。

[0007] WO 99/06478教导了多价金属配合物，例如二乙酸锌盐(ZDA)溶液可用于交联聚合物。已知这些配合物的水性组合物可用于着色(render)在水溶液中不可溶的合成粘合剂，例如乳胶或聚乙烯醇，和用于形成不可溶的膜，从而提高对水、摩擦、热和溶剂的抗性。在WO 99/06478中描述了这些包含多价金属配合物例如二乙酸锌盐的水性组合物用在水性聚合物分散体中。

[0008] 然而，这些组合物不用在旨在用于涂覆或浸渍纸或板的着色的涂料浴中，因为这些组合物的使用具有显示与纸或纺织工业的标准着色涂料浴的强的不相容性的缺点。该不相容性导致普通涂料浴的不稳定性和黏度的强增加，使所述涂料浴不能应用。

发明内容

[0009] 因此本发明的一个目的是提供用在纺织和/或纸工业中的以配合形式的多价金属的水性组合物，特别地与标准着色涂料浴相容并提供具有改进的耐湿擦性涂层的组合物。

[0010] 本申请的水性组合物实现了该目的。

[0011] 令人惊奇地，已发现含包含至少一种多价金属的配合物的水性组合物使能够得到满意的耐湿擦性，同时保持与标准着色涂料浴完全的相容性，其中所述至少一种多价金属

被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合，其中所述羧酸配体优选被至少一种进一步的亲水基团官能化。

[0012] 因此，在第一方面，本发明涉及含包含至少一种多价金属的配合物的水性组合物，其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合。

[0013] 优选地，所述羧酸配体被至少一种进一步的亲水基团官能化。

[0014] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种多价金属选自过渡金属和主族金属。优选地，所述至少一种多价金属是锌或铝。

[0015] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种多价金属的来源选自对应的金属碳酸盐、金属氯化物、金属氧化物、金属硫酸盐及它们的混合物或组合。

[0016] 优选地，所述至少一种多价金属的来源选自碳酸锌、氯化锌($ZnCl_2$)、氧化锌、硫酸锌、氯化铝、氧化铝、硫酸铝和它们的混合物和组合。

[0017] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少约10摩尔%，优选至少约20摩尔%，甚至更优选至少约30摩尔%，和多达约65摩尔%，优选多达约60摩尔%，甚至更优选多达约50摩尔%，最优选为约30至约50摩尔%之间的碳酸盐配体；和至少约35摩尔%，优选至少约40摩尔%，甚至更优选至少约50摩尔%，和多达约90摩尔%，优选多达约80摩尔%，和最优选多达约70摩尔%，最优选约50至约70摩尔%之间的羧酸配体，其中羧酸配体和碳酸盐配体的量的总和为100摩尔%。

[0018] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种羧酸配体被至少一种进一步的亲水基团官能化，所述进一步的亲水基团选自：醇基、氨基、酰胺基、磺酸基、羧酸基、酯基、磷-氧酸基、碳酸盐基及它们的组合。

[0019] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种碳酸盐配体的来源选自无机碳酸盐，例如所述至少一个碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钠(sodium hydrogenocarbonate)、碳酸铵、碳酸氢铵(ammonium hydrogenocarbonate)、碳酸氢钾(potassium hydrogenocarbonate)及它们的组合或混合物。

[0020] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种羧酸的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

[0021] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种多价金属的来源选自氧化锌、碳酸锌及它们的组合或混合物；和所述至少一种碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钾、碳酸氢铵及它们的组合或混合物；和所述至少一种羧酸配体的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

[0022] 在一个特定的实施方案中，所述组合物的pH值为碱性。优选地，所述组合物的pH值大于7，或大于约8，或大于约9，且小于约10。

[0023] 在一个特定的实施方案中，Zn或Al离子的浓度，表示为ZnO或Al₂O₃，为从约3至约20重量%。

[0024] 在一个特定的实施方案中，所述组合物进一步包含至少一种添加剂。优选地，所述至少一种添加剂选自由稳定剂组成的组。

[0025] 在另一方面，本发明涉及制备本文公开的组合物的方法，其包含将多价金属的至少一种盐与至少一种碳酸盐和至少一种羧酸混合。

[0026] 在另一方面，本发明涉及涂覆纤维基基底的方法，其包括使所述基底与本文公开

的组合物接触的步骤,所述纤维基基底例如为纤维素基基底,例如纸、板、非织造物或纺织物基底。

[0027] 在另一方面,本申请涉及本文公开的组合物作为在用于处理例如浸渍或涂覆纤维基基底的水性组合物中的不溶化试剂的应用,所述纤维基基底例如为纤维素基基底,例如纸、板、非织造物或纺织物。

[0028] 在另一方面,本发明涉及含本文公开的组合物的着色涂料浴。

具体实施方式

[0029] 因此,在第一方面,本发明涉及含包含至少一种多价金属的配合物的水性组合物,其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合。

[0030] 本文所用的术语“配合物”包含被至少两种配体配合的至少一种多价金属。

[0031] 根据本申请的配合物包含被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合的至少一种多价金属。

[0032] 术语“碳酸盐”原则上包含现有技术已知的任何种类的碳酸盐并特别地包括无机和有机碳酸盐。在本申请的范围内适合使用的示例性碳酸盐为碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢胺或碳酸氢钾,或这些化合物的混合;优选碳酸氢钾和碳酸氢铵。

[0033] 羧酸配体可源自本领域中已知的任何羧酸。术语“羧酸”包括含至少一个羧酸基团的任何酸。在一个实施方案中,羧酸配体源自单羧酸。在一个实施方案中,在本申请内使用的羧酸配体被至少一个进一步的亲水基团官能化。所述至少一个进一步的亲水基团可选自醇基、氨基、酰胺基、磺酸基、羧酸基、酯基、磷-氧酸基、碳酸盐基及它们的组合。

[0034] 在一个实施方案中,所述羧酸配体源自含至少一个羧酸基团和至少一个其它水溶性基团(例如醇和/或胺)的酸和这样的化合物的混合。在一个优选的实施方案中,所述羧酸配体源自含至少一个进一步的亲水基团的单羧酸配体,优选乙醇酸、乳酸和甘氨酸。

[0035] 在本发明的语境中,术语“多价金属”指为至少二价的金属。所述金属可在配合物中以原子或离子形式存在。在一个实施方案中,所述金属以离子形式存在。

[0036] 在一个特定的实施方案中,所述至少一种多价金属选自根据PSE(元素周期表)的过渡金属和主族金属。在一个实施方案中,所述至少一种多价金属是锌或铝。

[0037] 在一个特定实施方案中,所述至少一种多价金属的来源选自对应的金属碳酸盐、金属氯化物、金属氧化物、金属硫酸盐及它们的混合物或组合。

[0038] 优选地,所述至少一种多价金属的来源选自碳酸锌、氯化锌($ZnCl_2$)、氧化锌、硫酸锌、氯化铝、氧化铝、硫酸铝和它们的混合物和组合。

[0039] 根据本发明可使用的碳酸锌、氯化锌($ZnCl_2$)、氧化锌和硫酸锌是通常以固体形式获得的商业产品。

[0040] 通常,本发明的组合物通过锌化合物与碳酸盐和羧酸的水溶液反应来制备。可在室温下或通过加热实施锌化合物与碳酸盐和羧酸的反应。

[0041] 根据一个优选的实施方案,在已在室温下将锌化合物添加至碳酸盐和羧酸的水溶液中后,在搅拌下将所得的溶液升温至30-80°C,优选70°C,1h至24h,优选24h。

[0042] 在一个特定的实施方案中,所述至少一种碳酸盐配体和所述至少一种羧酸配体之间的摩尔比为至少约10摩尔%,优选至少约20摩尔%,甚至更优选至少约30摩尔%,和多达

约65摩尔%，优选多达约60摩尔%，甚至更优选多达约50摩尔%，最优选为约30至约50摩尔%之间的碳酸盐配体；和至少约35摩尔%，优选至少约40摩尔%，甚至更优选至少约50摩尔%，和多达约90摩尔%，优选多达约80摩尔%，和最优选多达约70摩尔%，最优选约50至约70摩尔%之间的羧酸配体，其中羧酸配体和碳酸盐配体的量的总和为100摩尔%。

[0043] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种羧酸配体被至少一种进一步的亲水基团官能化，所述进一步的亲水基团选自：醇基、胺基、酰胺基、磺酸基、羧酸基、酯基、磷-氧酸基、碳酸盐基及它们的组合。

[0044] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种碳酸盐配体的来源选自无机碳酸盐。优选地，所述至少一个碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钾及它们的组合或混合物。

[0045] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种羧酸配体的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

[0046] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种多价金属的来源选自氧化锌、碳酸锌及它们的组合或混合物；和所述至少一种碳酸盐配体的来源选自碳酸氢钾、碳酸氢铵及它们的组合或混合物；和所述至少一种羧酸配体的来源选自乙醇酸、乳酸、甘氨酸及它们的组合或混合物。

[0047] 在一个特定的实施方案中，所述组合物的pH值为碱性。优选地，所述组合物的pH值大于7，或大于约8，或大于约9，且小于约10。

[0048] 在一个特定的实施方案中，表示为ZnO或Al₂O₃的浓度为从约3至约20重量%。该比例及确定其的方式，即以各自氧化物的形式，也适用于落入本申请范围内的所有其它多价金属配合物。

[0049] 在一个特定的实施方案中，所述组合物进一步包含至少一种添加剂。优选地，所述至少一种添加剂选自由稳定剂组成的组。

[0050] 可通过添加现有技术中描述的稳定剂提高本发明的水性组合物的稳定性。在一个实施方案中，所述稳定剂选自多元酸，例如酒石酸。有利地，以相对于最终溶液重量约1-2%的比例添加稳定剂。可在锌化合物和碳酸酯之间的反应之前或之后添加稳定剂，优选在反应前添加。在一个实施方案中，所述水性组合物包含选自多元羧酸的稳定剂和含被碳酸盐配体和被至少一个进一步的亲水基团官能化的单羧酸配体配合的多价金属的配合物。优选地，所述多元羧酸在组合物中以游离酸存在。

[0051] 在另一方面，本发明涉及制备本文公开的组合物的方法，所述方法包含将多价金属的至少一种盐与至少一种碳酸盐和至少一种羧酸混合。

[0052] 当它们被引入用于处理纤维基产品特别是纤维素基产品的组合物中且特别地引入着色涂料浴中时，根据本发明得到的组合物对时间是稳定的并表现出优越的性能。

[0053] 它们能够特别地提高被处理的基底的耐湿磨损性、耐湿剥起性和对于水的惰性，所述被处理的基底例如为纤维基基底，例如非织造物、纺织物、纸或板；例如，诸如，用于书写印刷品、新闻用纸、再生纸、包装纸的类型的纸、高耐破纸板(test liner)型纸、用于自粘标签的底衬(backing)或平面板(board in the flat)。

[0054] 因此，在另一方面，本发明涉及涂覆纤维基基底的方法，其包括使所述基底与本文公开的组合物接触的步骤，所述纤维基基底例如为纤维素基基底，例如纸、板、非织造物或

纺织物基底。

[0055] 在另一方面,本发明涉及根据本发明的组合物作为在用于处理例如浸渍或涂覆纤维基基底的水性组合物中的不溶化试剂的应用,所述纤维基基底例如为纤维素基基底,例如纸、板、非织造物或纺织物。

[0056] 在另一方面,本发明涉及包含本文公开的组合物的着色涂料浴。优选地,所述涂料浴用于纸、板、非织造物或纺织物的浸渍或涂覆。

[0057] 在一个特定的实施方案中,所述纤维基基底是纤维素基产物。

[0058] 在一个特定的实施方案中,所述纤维素基产物选自纸和板。

[0059] 在一个特定的实施方案中,所述纤维基产物选自非织造物和纺织物。

[0060] 在本发明的语境中,术语“涂料浴”涉及含至少一种粘合剂、不溶化试剂和颜料,同时,任选地,功能添加剂的水性混合物。通常,所使用的颜料选自高岭土、碳酸钙、二氧化钛和它们的混合物。对于特定的应用,也可使用其他颜料,例如水合氧化铝、缎白、硅酸盐或合成颜料。

[0061] 在本发明的语境中,术语“不溶化试剂(insolubilizing agent)”涉及能够交联包含在涂料浴中的至少一种粘合剂从而使其更加疏水的组合物。不溶化试剂有助于提升用含所述不溶化试剂的涂料浴处理的纤维基产物的表面性能,特别地提升所述纤维基产物的耐湿磨性。

[0062] 根据实施本发明的一个优选的实施方案,所述不溶化试剂是含碳酸氢钾和/或碳酸氢铵和乙醇酸和/或甘氨酸的锌基水性组合物。

[0063] 在本发明的组合物中,所述涂料浴可:

[0064] • 以一层或多层沉积在纤维基产物的表面上,同时限制将被处理的表面内的渗透,操作通常已知为涂覆;

[0065] • 或与纤维基产物接触,目的是获得在一个或多个阶段纤维基产物内部的渗透,操作通常已知为浸渍。

[0066] 所述粘合剂可为天然和合成源。

[0067] 在天然粘合剂中,可提及淀粉、改性淀粉(如通过酶氧化或改性的)、大豆蛋白和酪蛋白。

[0068] 更通常地,使用合成粘合剂,例如苯乙烯/丁二烯乳胶、聚醋酸乙烯酯乳胶、苯乙烯/丙烯酸酯和丙烯酸酯乳胶或聚乙烯醇。

[0069] 根据一个优选的方面,本发明中使用的粘合剂可选自功能改性的乳胶,例如用羟基,特别地用羧基,特别地羧酸钠基团改性的乳胶。例如,可提及Dow出售的苯乙烯/丁二烯DL 950乳胶。

[0070] 在本发明中可使用的涂料浴也可包含添加剂,例如分散剂、黏度调节剂(例如羧甲基纤维素或羟乙基纤维素)、润滑剂、杀菌剂、pH控制剂、驱虫剂(repellent)、光泽剂、染料或消泡剂。

[0071] 所述涂料浴的pH通常为7-9,优选7-8.7。

[0072] 通常,本发明中的不溶化试剂在涂料浴中的量在干燥条件下为每100份粘合剂1-20份,优选在干燥条件下为每100份粘合剂3-15份。

[0073] 通过本领域技术人员已知的方法应用涂料浴。例如,可提及具有涂布辊、施胶压榨

或预计量施胶压榨的工艺。

[0074] 在另一方面，本发明涉及用于处理纤维基基底，优选纸、板、非织造物或纺织物，优选纤维素基产物的方法，其中含至少一种粘合剂、不溶化试剂和颜料的涂料浴被施加于所述纤维基产物的表面，特征在于所述不溶化试剂是含包含至少一种多价金属的配合物的水性组合物，其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合，如上面所述。优选地，所述不溶化试剂是含碳酸盐和羧酸的锌基水性组合物。

[0075] 在另一方面，本发明涉及用于处理纤维基基底，如纤维素基基底，优选纸或板、非织造物或纺织物的方法，其中含至少一种粘合剂、不溶化试剂和任选地颜料的涂料浴与所述纤维基产物接触，特征在于所述不溶化试剂是含至少一种多价金属的水性组合物，其中所述至少一种多价金属被至少一种碳酸盐配体和至少一种羧酸配体配合，如上面所述。优选地，所述不溶化试剂是含碳酸盐和羧酸的锌基水性组合物，如上所述。

[0076] 通过下面的实施例说明但不隐含限制本发明。

[0077] 对比例1

[0078] 使用商业的氧化锌纳米分散体，其包含40%干ZnO，所述干ZnO纳米分散在水中。

[0079] 对比例2

[0080] 制备含相对于溶液本身13%的干ZnO和每摩尔锌2mol碳酸盐的碳酸氢铵锌。

[0081] 在室温下将61.7g水放置在搅拌下。然后，加入25.3g碳酸氢铵，然后加入13.0g氧化锌(纯度约97%)。当添加完成时，使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在77℃下加热所述溶液4h。

[0082] 然后将溶液冷却至30℃。

[0083] 得到具有强的氨气味的100g澄清无色溶液。

[0084] 对比例3

[0085] 制备含相对于溶液本身10%的干ZnO和每摩尔锌2mol乙酸的二乙酸锌。

[0086] 在室温下将79.9g水放置在搅拌下。然后，加入20.1g商业二乙酸锌。当添加完成时，搅拌悬浮体直至完全溶解。

[0087] 得到100g澄清无色溶液。

[0088] 对比例4

[0089] 制备含相对于溶液本身15%的干ZnO和每摩尔锌2mol甘氨酸的二甘氨酸锌。

[0090] 在室温下将61.9g水放置在搅拌下。然后，加入38.1g商业二甘氨酸锌。当添加完成时，使用氨将pH调节至碱性pH，然后搅拌悬浮体直至完全溶解。

[0091] 得到100g澄清无色溶液。

[0092] 实施例5

[0093] 制备锌溶液，所述锌溶液包含碳酸氢铵和甘氨酸盐二者，碳酸氢铵和甘氨酸盐的摩尔比例为50:50，且包含相对于溶液本身15%的干ZnO。每摩尔的锌使用1mol的碳酸盐和1mol的甘氨酸。

[0094] 在室温下将54.8g水放置在搅拌下。然后，加入14.4g甘氨酸，然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%)，然后加入15.2g碳酸氢铵。当添加完成时，使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在78℃下加热所述溶液2h。

[0095] 然后将溶液冷却至30℃。

[0096] 得到100g澄清无色溶液。

[0097] 实施例6

[0098] 制备锌溶液,所述锌溶液包含碳酸氢铵和甘氨酸盐二者,碳酸氢铵和甘氨酸盐的摩尔比例为40%的碳酸氢铵和60%的甘氨酸盐,且包含相对于溶液本身15%的干ZnO,因此每摩尔的锌使用0.8mol的碳酸盐和1.2mol的甘氨酸。

[0099] 在室温下将55g水放置在搅拌下。然后,加入17.2g甘氨酸,然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%),然后加入12.2g碳酸氢铵。当添加完成时,使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在70℃下加热所述溶液5h。

[0100] 然后将溶液冷却至30℃。

[0101] 得到100g澄清无色溶液。

[0102] 实施例7

[0103] 制备锌溶液,所述锌溶液包含碳酸氢铵和甘氨酸盐二者,碳酸氢铵和甘氨酸盐的摩尔比例为30%的碳酸氢铵和70%的甘氨酸盐,且包含相对于溶液本身15%的干ZnO,因此每摩尔的锌使用0.6mol的碳酸盐和1.4mol的甘氨酸。

[0104] 在室温下将55.1g水放置在搅拌下。然后,加入20.2g甘氨酸,然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%),然后加入9.1g碳酸氢铵。当添加完成时,使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在70℃下加热所述溶液7h。

[0105] 然后将溶液冷却至30℃。

[0106] 得到100g澄清无色溶液。

[0107] 实施例8

[0108] 制备锌溶液,所述锌溶液包含碳酸氢铵和甘氨酸盐二者,碳酸氢铵和甘氨酸盐的摩尔比例为20%的碳酸氢铵和80%的甘氨酸盐,且包含相对于溶液本身15%的干ZnO,因此每摩尔的锌使用0.4mol的碳酸盐和1.6mol的甘氨酸。

[0109] 在室温下将55.2g水放置在搅拌下。然后,加入23.1g甘氨酸,然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%),然后加入6.1g碳酸氢铵。当添加完成时,使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在70℃下加热所述溶液24h。

[0110] 然后将溶液冷却至30℃。

[0111] 得到100g澄清无色溶液。

[0112] 实施例9

[0113] 制备锌溶液,所述锌溶液包含碳酸氢铵和甘氨酸盐二者,碳酸氢铵和甘氨酸盐的摩尔比例为10%的碳酸氢铵和90%的甘氨酸盐,且包含相对于溶液本身15%的干ZnO,因此每摩尔的锌使用0.2mol的碳酸盐和1.8mol的甘氨酸。

[0114] 在室温下将55.4g水放置在搅拌下。然后,加入25.9g甘氨酸,然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%),然后加入3.0g碳酸氢铵。当添加完成时,使用氨将该悬浮体的pH调节至碱性pH并在70℃下加热所述溶液3h。

[0115] 然后将溶液冷却至30℃。

[0116] 得到100g澄清无色溶液。

[0117] 实施例10

[0118] 制备锌乳酸盐碳酸盐溶液,其包含相对于溶液本身13.1%的干ZnO和因此每摩尔

锌1mol的碳酸盐和1mol的乳酸盐。

[0119] 在室温下将58.7g水放置在搅拌下。然后,加入16.1g 90%的乳酸,并使用氨将pH调节至碱性pH。然后加入13.1g氧化锌(纯度约97%),然后加入12.1g碳酸氢铵。当添加完成时,在70°C下加热所述溶液5h。

[0120] 然后将溶液冷却至30°C。

[0121] 得到100g澄清溶液。

[0122] 实施例11

[0123] 制备锌乳酸盐碳酸盐溶液,其包含相对于溶液本身15%的干ZnO和因此每摩尔锌0.6mol的碳酸盐和1.4mol的乳酸盐。

[0124] 在室温下将55.9g水放置在搅拌下。然后,加入19.2g 90%的乳酸,并使用氨将pH调节至碱性pH。然后加入15.6g氧化锌(纯度约97%),然后加入9.3g碳酸氢铵。当添加完成时,在70°C下加热所述溶液24h。

[0125] 然后将溶液冷却至30°C。

[0126] 得到100g澄清溶液。

[0127] 应用实施例

[0128] 使用由0mya出售的碳酸钙(Hydrocarb® 90)、由Huber Engineered Materials出售的高岭土(Hydragloss®)、由Dow出售的苯乙烯/丁二烯乳胶(DL 950)和由Noviant出售的羧甲基纤维素(CMC)(Finfix® 10)。

[0129] 制备不同制剂F0-F14,在下表1.1和1.2中给出它们的组分。所述量以干份给出。

[0130] 制剂F0不包含不溶化试剂。

[0131] 制剂F1对应于商业氧化锌纳米分散体的使用(对比例1)。

[0132] 制剂F2对应于碳酸氢锌组合物的使用(对比例2)。

[0133] 制剂F3对应于二乙酸锌组合物的使用(对比例3)。

[0134] 制剂F4对应于商业二甘氨酸锌的使用(对比例4)。

[0135] 制剂F5对应于根据本发明的锌、甘氨酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有50%碳酸氢铵和50%甘氨酸盐的摩尔比(实施例5)。

[0136] 制剂F6对应于根据本发明的锌、甘氨酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有40%碳酸氢铵和60%甘氨酸盐的摩尔比(实施例6)。

[0137] 制剂F7对应于根据本发明的锌、甘氨酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有30%碳酸氢铵和70%甘氨酸盐的摩尔比(实施例7)。

[0138] 制剂F8对应于锌、甘氨酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有20%碳酸氢铵和80%甘氨酸盐的摩尔比(实施例8)。

[0139] 制剂F9对应于锌、甘氨酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有10%碳酸氢铵和90%甘氨酸盐的摩尔比(实施例9)。

[0140] 制剂F10对应于锌、乳酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有50%碳酸氢铵和50%乳酸的摩尔比(实施例10)。

[0141] 制剂F11对应于锌、乳酸盐和碳酸盐组合物的使用,具有30%碳酸氢铵和70%乳酸的摩尔比(实施例9)。

[0142] 表1.1(=对比例1-4)

	F 0	F 1	F 2	F 3	F 4
[0143]	碳酸钙	50	50	50	50
	高岭土	50	50	50	50

[0144]	乳胶	10	10	10	10
	CMC	0.35	0.35	0.35	0.35
	不溶化试剂(对比 例1)		2		
	不溶化试剂(对比 例2)			2	
	不溶化试剂(对比 例3)				2
	不溶化试剂(对比 例4)				
	pH	8.7	8.7	8.7	8.75

[0145] 表1.2(=根据本发明的实施例)

[0146]

	F 5	F 6	F 7	F8	F9	F 10	F 11
碳酸钙	50	50	50	50	50	50	50
高岭土	50	50	50	50	50	50	50
乳胶	10	10	10	10	10	10	10
CMC	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
不溶化试剂(实施例5)	2						

[0147]

不溶化试剂(实施例6)		2					
不溶化试剂(实施例7)			2				
不溶化试剂(实施例8)				2			
不溶化试剂(实施例9)					2		
不溶化试剂(实施例10)						2	
不溶化试剂(实施例11)							2
pH	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7

[0148] 测量各制剂的黏度。

[0149] 使用布氏黏度计在100rpm速度下测量黏度, 黏度表示为mPa.s。黏度必须保持在700以下且最大为1000mPa.s。在下面表2.1和2.2中报道了得到的结果。当观察到重要的黏度增加时, 也注意到涂料浴的不稳定性, 显示了不溶解试剂与涂料浴的不相容性。

[0150] 表2.1 (=对比例1-4)

[0151]

	F 0	F 1	F 2	F 3	F 4
浴黏度 (mPa.s)	769	645	3000	8000	857
不稳定性	否	否	是	是	否

[0152] 在表2.1中提到的结果的分析显示,对于根据现有技术制备的涂料泥釉(slips),均用作对比例的使用碳酸氢锌(ZDC)的组合物F2和使用二乙酸锌(ZDA)的组合物F3给出可见的浴的不稳定性,使其对于应用是不稳定的。均在现有技术中描述的碳酸氢锌(ZDC)和二乙酸锌(ZDA)是不稳定的。

[0153] 表2.2(=根据本发明的实施例)

[0154]

	F 0	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
浴黏度 (mPa.s)	769	754	756	780	724	756	800	1000
不稳定性	否	否	否	否	否	否	否	否

[0155] 在表2.2中提到的结果的分析显示,根据本发明的组合物(实施例5-11)不具有使所述浴不稳定和允许得到不稳定浴的缺点。

[0156] 在这些实施例中,使用具有克重为80g/m²的未涂覆的纸。

[0157] 通过使用螺纹杆沉积约20g/m²,然后在烘箱中在105°C下烘干2分钟用制剂F0、F4-F11涂覆纸。

[0158] 然后对涂覆的纸测量Taber湿磨损。

[0159] 根据修改的法国标准Q 03-055实施Taber湿磨损,使用外和内直径分别为120和7mm的环形测试样品,使用10转数,CS 0轮,在1N的压力下,在10ml水存在下实施,然后用10ml水漂洗;这些20ml的水被收集并用水补充至25ml并然后用Hach浊度计测量这些25ml水的浊度。发现的浊度表示为NTU单位(浊度值越低,涂层的耐湿磨损性越好)且下表3中报道了所得到的结果。

[0160] 表3浊度值

[0161]

	F 0	F 1	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
浊度 (NTU)	218	152	218	37	40	50	54	107	28	29

[0162] 在表3中提到的结果的分析显示,对于根据现有技术制备的涂料泥釉(对比制剂F4),使用ZDG的不能提供具有充分耐湿磨损性的涂层。

[0163] 然而,根据本发明的制剂F5-F11提供了具有改善的耐湿磨损性的涂层。

[0164] 根据本发明的组合物的其他优势是非常快速的制备和仅非常轻微的氨的气味。