

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：97149845

※申請日期：97.12.19

※IPC 分類：C01B 13/36 (2006.01)

C01B 33/44 (2006.01)

C01B 33/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備包含電荷平衡有機離子之黏土之方法，由此製得之黏土及包含其之奈米複合材料

A PROCESS TO MAKE A CLAY COMPRISING CHARGE-BALANCING ORGANIC IONS, CLAYS THUS OBTAINED, AND NANOCOMPOSITE MATERIALS COMPRISING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司

AKZO NOBEL N.V.

代表人：(中文/英文)

1. 派特 寇妮利 史恰可威克
SCHALK WIJK, PIETER CORNELIS

2. 佩勒斯 賀伯特 凡 迪爾森
VAN DEURSEN, PETRUS HUBERTUS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路76號

VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM THE NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 歐奇 傑阿德斯 塔耶馬
TALMA, AUKE GERARDUS
2. 艾得特 裘翰斯 迪 瓊
DE JONG, AALDERT JOHANNES
3. 賽門 布魯恩
BRUIJN, SIMON
4. 喬奈夫 強奈斯 馬里爾 貝爾圖森
BALTUSSEN, JOZEF JOHANNES MARIA
5. 卡爾尼斯 艾里拉貝斯 強納斯 凡 萊爾
VAN LARE, CORNELIS ELIZABETH JOHANNUS
6. 瑪芮恩奈 弗瑞德卡 瑞狄克
REEDIJK, MARIANNE FREDERIKA

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 荷蘭 THE NETHERLANDS
3. 荷蘭 THE NETHERLANDS
4. 荷蘭 THE NETHERLANDS
5. 荷蘭 THE NETHERLANDS
6. 荷蘭 THE NETHERLANDS

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. 歐洲專利機構；2007年12月21日；07123964.4

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】

本發明係關於包含電荷平衡有機陰離子之層狀雙氫氧化物及其用途。本發明進一步關於包含此等層狀雙氫氧化物之奈米複合材料及其用途。

【先前技術】

該等層狀雙氫氧化物(LDH)係技術中所知曉。多篇參考文獻諸如 WO 00/09599、WO 99/35185以及 Carlino(固態離子學(*Solid State Ionics*), 98(1997), 73-84頁)揭示包含疏水性有機陰離子之LDH, 其可與疏水性基質諸如聚烯烴相容。

技術中亦知曉包含更具親水性之有機陰離子之LDH, 諸如含羥基或含胺之單-及多元羧酸。該等層狀雙氫氧化物揭示在(例如)US 2006/20069、US 2003/114699、US 5,578,286以及 Hibino 等人(*J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 653-656頁)中。此等參考文獻大致揭示該等LDH之製備, 該等LDH進一步含有大量基於二價或三價金屬離子之化合物, 諸如未轉化的原料例如水鎂石及/或勃姆石。此等污染化合物通常會對其中使用此等LDH複合物之基質或介質(例如在複合材料中)之性質具有負面影響。此等化合物的存在顯著降低適合應用之數目。

US 5,728,366揭示一種改良之方法, 其中首先形成一雙氫氧化物中間體, 隨後使其與單價有機陰離子在低溫下接觸而形成嵌合(intercalated)LDH。該方法太過複雜而不具

有商業利益。此外，產生之產品具有過高之所使用酸之Mg鹽含量。

US 2003/0114699中提出另一方法，其中首先藉由使有機陰離子與三價金屬源反應而形成一中間體，並且在第二步驟中，使該中間體在水中與二價陽離子源在高至95°C之溫度下反應。此方法麻煩，因其需要兩步驟及使用在液相中之有機陰離子，並且產生之產品具有過高之所使用酸之二價金屬鹽含量。

【發明內容】

本發明之目的係i)提供一種簡易方法以製造衍生自三價金屬源及二價金屬源並且包含電荷平衡有機陰離子之高純度層狀雙氫氧化物(LDH)，ii)提供包含親水性電荷平衡陰離子之高純度層狀雙氫氧化物，及iii)該包含親水性電荷平衡陰離子之層狀雙氫氧化物在廣泛應用範圍中的用途，特別係其在奈米複合物諸如(水基)塗料中的用途，以及在另一實施例中，特別係其在紙業中的用途。

此目的係藉由提供一種製造尤其衍生自一或多個三價金屬源及一或多個二價金屬源並且包含一或多個具有至少一個羥基之電荷平衡有機陰離子之LDH的水性方法而達成，其中在一步驟中，在高溫下產生嵌合LDH。產生之產品具有期望之純度，意謂其包含小於20 wt%之勃姆石以及小於5%之該具有至少一羥基之有機陰離子的二價金屬鹽。

在本發明之一實施例中，單步反應係在超過110°C之溫度下執行，較佳高於120°C，更佳高於130°C，再更佳高於

140°C，又更佳高於150°C，又再更佳高於160，並且最佳高於170°C。由於較佳藉由施加壓力防止水性混合物沸騰，因而溫度之上限通常係由能源成本及設備額定值決定。壓力可自大氣壓直至300巴(bar)。溫度上限宜低於300°C，較佳低於250°C並且最佳低於200°C。進一步之溫度上限可由具有至少一羥基之有機陰離子之分解溫度決定。特定而言，若此陰離子係羥基羧酸，則溫度應低於脫羧及/或脫水溫度。

根據本發明之層狀雙氫氧化物包含一或多個三價金屬離子、一或多個二價金屬離子、及一或多個電荷平衡有機陰離子，其中至少一電荷平衡陰離子係包含至少一羥基之單價有機陰離子，並且其包含小於20 wt%之勃姆石以及小於5 wt%之該二價金屬與該單價有機陰離子之鹽。

通常，層狀雙氫氧化物包含低於20重量百分比(wt%)量之作為電荷平衡陰離子的碳酸根陰離子；較佳地，碳酸根陰離子之量係低於1 wt%，並且最佳地，作為電荷平衡陰離子之碳酸根係近乎不存在。在本發明之LDH中之低量的電荷平衡碳酸根陰離子允許LDH在(例如)聚合物基質中更容易地脫層及/或剝落以及脫層及/或剝落至較大程度。相較於具有更高碳酸根量之類似的LDH，此等經修改的LDH可適用在更寬廣的應用範圍。其可在較低疏水性及親水性的聚合基質(諸如聚乳酸)中使用。

一般而言，經發現相對低量的勃姆石與該具有至少一羥基之有機陰離子之二價金屬鹽使本發明之LDH適合於較寬

廣的應用種類。此外，當作為原料之勃姆石轉變成LDH的轉化率不足時，通常存在大量的勃姆石。較佳地，以LDH與勃姆石之總重量計，勃姆石的量係小於10 wt%，其更佳係小於5 wt%，甚至更佳係小於1 wt%，並且最佳係不存在勃姆石。同樣地，以LDH與勃姆石之總重量計，二價金屬鹽的量係小於5 wt%，其更佳係小於3 wt%，甚至更佳係小於1 wt%，並且最佳係幾乎不存在二價金屬鹽。

在本發明之一實施例中，以LDH與額外含氧材料之總重量計，本發明之層狀雙氫氧化物包含小於30 wt%之額外含氧材料(源自亦製得層狀雙氫氧化物之二價及/或三價金屬離子源)的總量。較佳地，額外含氧材料的量係小於20 wt%，更佳係小於15 wt%，甚至更佳係小於10 wt%，並且最佳係小於5 wt%。

額外含氧材料之實例包括二價及/或三價金屬離子之氧化物和氫氧化物，諸如勃姆石、三水鋁礦、三氫氧化鋁、氧化鎂及水鎂石。

在本申請案之上下文中，術語「電荷平衡有機陰離子」係指補償LDH之結晶黏土薄片之靜電荷不足的有機離子。由於黏土通常具有層狀結構，因而電荷平衡有機離子可位於層疊黏土層之夾層中、邊緣上或外表面上。該等位於層疊黏土層之夾層中的有機離子被稱為嵌合離子。

此一層疊黏土或有機黏土亦可(例如)在聚合物基質中脫層或剝落。在本專利說明書之上下文中，術語「脫層」係定義為黏土顆粒之平均層疊程度因黏土結構之至少部分分

層所致的降低，藉此產生每單位體積含有顯著增加之獨立黏土薄片的材料。術語「剝落」係定義為完整脫層，即在垂直於黏土薄片之方向上的週期性消失，導致介質中個別層之隨機分散，因此完全不留下層疊次序。

黏土之膨脹或擴展，亦稱為黏土之嵌合，可使用X射線繞射(XRD)觀察，因為基礎反射(即 $d(00l)$ 反射)之位置指示層之間的距離，該距離在嵌合時增加。

平均層疊程度之降低可經觀察為XRD反射之變寬直至消失，或由基礎反射($hk0$)之不對稱性增加觀察。

完全脫層(即剝落)之表徵仍舊係分析挑戰，但其通常可由來自原始黏土之非($hk0$)反射的完全消失斷定。

可進一步使用透射電子顯微術(TEM)觀察層之次序並且因此觀察脫層程度。

包含電荷平衡有機陰離子之LDH具有相當於下列通式之層狀結構：



其中 M^{2+} 係二價金屬離子諸如 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或其混合物， M^{3+} 係三價金屬離子諸如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Ce^{3+} 及 Ga^{3+} 或其混合物， m 及 n 具有使 $m/n=1$ 至 10 之值，並且 b 具有在範圍 0 至 10 內的值。 X 係單價陰離子，包含至少一羥基及視需要之任何其他有機陰離子或無機陰離子，包括氫氧根、碳酸根、碳酸氫根、硝酸根、氯離子、溴離

子、磺酸根、硫酸根、硫酸氫根、釩酸根、鎢酸根、硼酸根及磷酸根，其中較佳電荷平衡陰離子之總量之小於20%係碳酸根。為本專利說明書之目的，碳酸根與碳酸氫根陰離子係定義為無機性質。

本發明之LDH包括水滑石及類水滑石之陰離子性LDH。該等LDH之實例係透鎂鋁石(meixnerite)、水鎂鋁石、鱗鎂鐵礦、磷銅鐵礦、鉻鱗鎂礦(stichtite)、水鎂鉻石(barberonite)、水鋁鎳石、水碳鐵鎳礦(reevesite)及羥碳鎂鎂石(desautelsite)。

在本發明之一實施例中，層狀雙氫氧化物具有相當於下列通式之層狀結構：



其中m及n具有使m/n=1至10，較佳1至6，更佳2至4，並且最佳接近3之值；b具有在0至10之範圍內的值，通常係2至6的值，並且經常係約4之值。X係如上述定義之電荷平衡離子。較佳的m/n應具有2至4之值，更特別係接近3之值。

LDH可具有任何在技術中已知的結晶形態，諸如由Cavani等人(*Catalysis Today*, 11(1991), 173-301頁)或由Bookin等人(黏土及黏土礦物(*Clays and Clay Minerals*), (1993), 卷41(5), 558-564頁)所描述，諸如3H₁、3H₂、3R₁或3R₂層疊。

在本發明之LDH中的個別黏土層之間的距離通常係大於

在僅含有碳酸根作為電荷平衡陰離子的LDH之層間距離。較佳地，在根據本發明之LDH中的層間距離係至少1.0 nm，更佳係至少1.1 nm，並且最佳係至少1.2 nm。個別層之間的距離可使用如之前概述之X射線繞射測定。個別層之間的距離包括該等個別層中之一者之厚度。

本發明之LDH包含含有至少一羥基之單價電荷平衡陰離子。較佳地，該單價陰離子包括至多12個碳原子，較佳至多10個碳原子，並且最佳至多8個碳原子，並且至少2個碳原子，更佳至少3個碳原子。該單價電荷平衡陰離子可包括一個羥基、兩個羥基或三個或更多個羥基。包含一或兩個羥基之單價陰離子係較佳。在一實施例中，電荷平衡陰離子係選自由羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根及磷酸根組成之群組的單價陰離子。較佳地，單價電荷平衡陰離子係單羧酸根。

根據本發明之單羧酸根之實例包括脂族單羧酸根，諸如羥乙酸根、乳酸根、3-羥基丙酸根、 α -羥基丁酸根、 β -羥基丁酸根、 γ -羥基丁酸根、2-羥基-2-甲基丁酸根、2-羥基-3-甲基丁酸根、2-乙基-2-羥基-丁酸根、2-羥基己酸根、2-羥基異己酸根、10-羥基癸酸根、10-羥基十二烷酸根、二羥基甲基丙酸根、葡萄糖酸根、葡萄糖醛酸根、葡萄糖庚酸；及芳族或含苯基之單羧酸根諸如4-羥基苯丙酮酸根、3-氟-4-羥基苯乙酸根、3-氯-4-羥基-苯乙酸根、升香草酸根、3-羥基-4-甲氧基苯乙醇酸根、DL-3,4-二羥基苯乙醇酸根、2,5-二羥基苯乙酸根、3,4-二羥基苯乙酸根、3,4-二羥基氫

桂皮酸根、4-羥基-3-硝基苯乙酸根、2-羥基桂皮酸根鹽、水楊酸根、4-羥基苯甲酸根、2,3-二羥基苯甲酸根、2,6-二羥基苯甲酸根、3-羥基鄰胺苯甲酸根、3-羥基-4-甲基苯甲酸根、4-甲基水楊酸根、5-甲基水楊酸根、5-氯水楊酸根、4-氯水楊酸根、5-碘水楊酸根、5-溴水楊酸根、4-羥基-3-甲氧基苯甲酸根、3-羥基-4-甲氧基苯甲酸根、3,4-二羥基苯甲酸根、2,5-二羥基苯甲酸根、2,4-二羥基苯甲酸根、3,5-二羥基苯甲酸根、2,3,4-三羥基苯甲酸根、沒食子酸根及丁香酸根。較佳的單羧酸根係選自由羥乙酸根、乳酸根、二羥甲基丙酸根、葡萄糖酸根及水楊酸根組成之群。乳酸根及二羥甲基丙酸根係再更佳之單羧酸根。

應注意一些上述的單羧酸根可以D-及L-形式兩者存在。在本發明之LDH中涵蓋使用任一對映體，或使用對映體之混合物。

進一步設想使用上述單價電荷平衡陰離子之兩者或兩者以上，特別係使用單羧酸根，作為電荷平衡陰離子。

進一步涵蓋電荷平衡單價陰離子包含緊鄰於羥基的一或多個官能基，諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氯化物、胺、環氧基、硫醇、乙烯基、二及多硫化物、胺基甲酸酯、銨、銻、磷、次膦酸、異氰酸酯、氫硫基、羥苯基、氯化物、乙醯氧基及酞。若在聚合基質中使用此等經有機改質的LDH，則此等官能基可與聚合物相互作用或反應。

本發明製造包含具有至少一羥基之單價電荷平衡有機陰離子的LDH之方法係一種在單一步驟中，將三價金屬源、二價金屬源、水及有機陰離子之源全部混合並且加熱至至

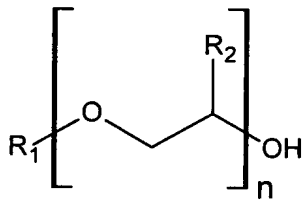
少 110°C 之反應溫度的方法。

為加速反應，通常較佳將金屬源之一或兩者碾磨成小於 10 微米之 d90 粒度，較佳小於 5 微米。該碾磨及高反應溫度通常產生具有非常好純度之產品，其如由二價金屬與有機陰離子之鹽係保持在最低限度之事實證明。

在本發明之一實施例中，在用於製備本發明之經改質 LDH 的方法中所使用之三價金屬離子與單價陰離子(尤其係單羧酸根)之間的莫耳比通常係至少 0.6，較佳至少 0.7，並且最佳至少 0.8，並且通常係至多 1.5，較佳至多 1.4，以及最佳至多 1.3。

本發明進一步關於一種包含根據本發明之層狀雙氫氧化物的水性漿液。經改質 LDH 的量通常係基於水性漿液之總重量的至少 0.1 wt%，較佳至少 0.2 wt%，並且最佳至少 0.5 wt%，以及至多 50 wt%，較佳至多 30 wt%，並且最佳至多 20 wt%。此等水性漿液通常可穩定地儲存，即未或幾乎未觀察到任何固體之沉降。此外，此等漿液，尤其係在較高濃度下，可具有相對較高之黏度，為搖溶性並且呈現剪力減稠行為。水性漿液中之懸浮介質可係水，或其可係水與可與水相混溶之溶劑之混合物。溶劑與水之可混溶性可使用 ASTM D 1722-98 測定。該等溶劑之實例包括醇諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇及第三丁醇；烷多元醇諸如乙二醇、丙二醇及甘油；醚諸如二甲醚、乙醚或二丁醚；烷多元醇之二醚諸如二甲基乙二醇、

二乙基乙二醇、二甲基丙二醇及二乙基丙二醇；及根據下式之烷氧化醇：



其中R₁係C₁-C₈烷基或苯基，R₂係氫或甲基，及n係1至5之整數；胺諸如三乙基胺；非離子聚合溶劑諸如聚乙二醇、聚丙二醇、月桂基聚乙二醇；離子性液體；吡啶；二甲亞砜；及吡咯啉酮諸如n-甲基-吡咯啉酮。亦可設想兩種或更多種可與水相混溶溶劑之混合物。較佳係同時包含水及可與水相混溶溶劑之懸浮介質不會分離形成兩層。

亦可設想使用不存在水之懸浮介質。

本發明之LDH或水性漿液可用作塗料組合物、(印刷)油墨調配物、黏膠增黏劑、基於樹脂之組合物、橡膠組合物、清潔調配物、鑽井液體及水泥、灰泥調配物、非織布、纖維、發泡體、薄膜、矯形鑄件、柏油、(前)陶瓷材料及有機-無機混合之複合材料諸如基於聚合物之奈米複合物中之成分。本發明之LDH可進一步使用在聚合反應諸如溶液聚合、乳液聚合及懸浮聚合中。有機黏土可進一步在半結晶聚合物中用作結晶助劑。本發明之LDH可進一步使用在可組合LDH與有機陰離子之個別功能之應用中，諸如在造紙製程或清潔劑工業中。此外，本發明之LDH可使用在醫藥、殺蟲劑及/或肥料之控制釋放應用中，以及用

作有機化合物諸如污染物、著色劑等等之吸附劑。

在本發明之另一實施例中，本發明之經改質LDH係使用在造紙製程中。特特而言，經改質LDH可用作陰離子垃圾捕集劑(ATC)，即能夠去除通過吸附陰離子材料諸如松香，其係存在於紙漿中並且其會與紙張添加劑諸如保色劑不利地交互作用或影響其性能。本發明之LDH通常具有比習知材料諸如滑石或包含無機電荷平衡陰離子之層狀雙氫氧化物更高之對該陰離子材料的容量，並且因此可以顯著較低量使用。更多細節可自WO 2004/046464收集。

本發明進一步關於本發明之經改質LDH在水性塗料應用中作為污點抑制劑之用途。水性塗料具有塗料經塗覆於其上的材料中所含之某些(水溶性)產品會遷移通過塗料並且導致塗層變色的問題(此亦稱為「滲移」)。該滲移現象可發生在(例如)含有單寧之熱帶木材以及在含有煙鹼或柏油污點之牆壁上。經改質之LDH可因此適用在水性木材塗料諸如細木工材及裝潢漆中，以及在水性牆壁油漆諸如乳膠中。本發明之LDH之優點係與此等水性塗料中所使用之較寬廣範圍黏結劑之增加的相容性，以及相較於習知污點抑制系統之增加的污點抑制性能。另一優點係在此等水性塗料中使用經改質LDH之水性漿液的適用性及便利性。

以水性塗料之總重量計，經改質LDH的使用量通常係至少0.1 wt%，較佳至少0.2 wt%，並且最佳至少0.5 wt%，以及至多20 wt%，較佳至多15 wt%，並且最佳至多10 wt%。

本發明進一步關於包括聚合基質及根據本發明之經改質

LDH之複合材料，尤其係奈米複合材料。使用本發明之經改質LDH可在廣泛之聚合物基質種類中獲得更高程度之剝落及/或脫層，並且微米尺寸之經改質LDH的量通常將較低或甚至不存在。此使得在奈米複合材料中使用較低量之經改質LDH成為可能。因此，可提供具有相對低密度及良好機械性質的奈米複合材料。奈米複合材料中之完全剝落及/或脫層之LDH會使材料對可見光為透明，並且因此使其適用於光學應用。

術語「複合材料」包括微米複合材料以及奈米複合材料。術語「奈米複合材料」係指其中至少一組分包含具有至少一維在0.1至100奈米範圍內之無機相的複合材料。術語「微米複合材料」係指其中至少一組分包含其所有維度均大於100奈米之無機相的複合材料。

可適用在本發明之(奈米)複合材料中的聚合物可係任何在技術中已知之聚合物基質。在本專利說明書中，術語「聚合物」係指至少兩組成單元(即單體)之有機物質，因此包括低聚物、共聚物及聚合樹脂。適合在聚合物基質中使用之聚合物係聚加成物及聚縮物。此外，聚合物可係均聚物或共聚物。

較佳地，聚合基質具有至少20之聚合度，至少50更佳。術語「聚合度」具有習知意義並且代表重複單位之平均數目。

適合聚合物之實例係乙烯基聚合物，諸如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯或聚二氟亞乙

烯；飽和聚酯諸如聚對苯二甲酸乙二酯、聚乳酸或聚(ϵ -己內酯)、不飽和聚酯樹脂、丙烯酸酯樹脂、甲基丙烯酸酯樹脂、聚醯亞胺、環氧樹脂、苯酚甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚芳基醚、聚砜、多硫化物、聚醯胺、聚醚醯亞胺、聚醚酮、聚醚酯酮、聚矽氧烷、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物及兩種或更多種聚合物之摻混物。較佳使用乙烯基聚合物、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯或聚環氧化物。

根據本發明之有機黏土特別適用在熱塑性聚合物諸如聚苯乙烯及縮醛(共)聚合物諸如聚甲醛(POM)中，以及在橡膠(乳膠)諸如天然橡膠(NR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、聚異戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、聚異丁烯(IIR)、鹵化聚異丁烯、丁二烯腈橡膠(NBR)、氫化丁二烯腈(HNBR)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)及類似的苯乙烯系嵌段共聚物、聚(表氯醇)橡膠(CO、ECO、GPO)、聚矽氧橡膠(Q)、氯丁二烯橡膠(CR)、乙烯丙烯橡膠(EPM)、乙烯丙烯二烯橡膠(EPDM)、多硫橡膠(T)、氟橡膠(FKM)、乙烯-乙酸乙酯橡膠(EVA)、聚丙烯酸系橡膠(ACM)、聚胺基甲酸酯(AU/EU)及聚酯/醚熱塑性彈性體中。

以混合物之總重量計，LDH在複合材料，尤其係在奈米複合材料中的量，較佳係0.01-75 wt%，更佳係0.05-50 wt%，甚至更佳係0.1-30 wt%。

10 wt%或更少之LDH量(較佳係1-10 wt%，更佳係1-5 wt%)尤其有利於製備基於聚合物之奈米複合物，即包含經

脫層直至剝落之經有機改質之LDH之根據本發明之含聚合物的組合物。

10-70 wt%之LDH量(更佳係10-50 wt%)尤其有利於製備所謂的母料，即用於(例如)聚合物混料之高度濃縮的添加劑預混物。雖然該等母料中的黏土通常未完全脫層及/或剝落，但若需要，當將母料與另一聚合物摻混以獲得真正基於聚合物之奈米複合物時，可在隨後階段中達成進一步的脫層及/或剝落。

本發明之奈米複合材料可根據任何熟習此項技術者所知之方法製備。熟習此項技術者可(例如)利用熔融摻混技術將聚合物基質與根據本發明之有機黏土密切混合。此方法係較佳的，因其簡單，成本有效並可輕易應用在現有工廠中。亦可設想在聚合單體及/或低聚物以形成聚合物基質之前、同時或之後，在聚合物基質的存在下，或在單體及/或低聚物的存在下製備本發明之黏土。

【實施方式】

本發明以下列實例作進一步說明。

實例

實例 1

將 123.2 克 氧化鎂 (Zolitho[®]40, 來自 Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) 及 117.4 克 三氫氧化鋁 (Alumill F505) 混合在 1,900 克 去礦質水中並且磨碎至 2.7 μm 之平均粒度 (d_{50})。將漿液供應至裝備高速攪拌器之燃油加熱的高壓鍋。接著將 168 克 乳酸 (88% 純度, 來自 Baker) 在 15 分鐘

之時期內添加至高壓鍋。在酸添加之後，關閉高壓鍋並且加熱至170°C且在該溫度下維持4小時。接著在1小時內使高壓鍋冷卻至70°C以下並且去除產生之漿液。

使用X射線繞射分析產生之包含乳酸根的層狀雙氫氧化物以測定內部通路距離或d間距。如上述製備之層狀雙氫氧化物的XRD圖譜顯示微小的與水滑石相關之非(hk0)反射，顯示陰離子性黏土之嵌合。嵌合物展示14.6 Å之特徵d(00l)值。

產品中不存在勃姆石並且乳酸鎂的量小於5 wt%。

比較實例A，根據在US專利2003-0114699A1中描述之配方

將500克去礦質水與17.05克Catapal B(Sasol，91.49%純度)在充分攪拌條件下加入至3公升SS燃油加熱高壓鍋中以避免分離。

其次，將24.20克乳酸(Purac T，88%純度)加入反應器。

接著將反應器之內容物自環境溫度加熱至80°C並使其反應8小時。在此時期後，將17.96克氧化鎂(Zolitho®40，來自Martin Marietta Magnesia Specialties LLC，98%純度)加入至反應混合物，接著添加1,500克去礦質水。最後，將反應混合物自80°C加熱至95°C，並且維持此溫度8小時。在冷卻至環境溫度後，收集反應器之內容物且其看來具有9.3之pH值，3.2 wt%之固體含量，並且顯示搖變性質。在乾燥樣品上執行之X射線繞射分析顯示存在約25%勃姆石，以及微量的乳酸鎂無水物。

比較實例B，在T< 110°C下製備

將 55.14 克 氧化鎂 (Zolitho[®]40，來自 Martin Marietta Magnesia Specialties LLC，98%純度)與 52.45 克 三氫氧化鋁 (Alumill F505)混合在 2,022.4 克 去礦質水中並且磨碎至 2.35 μm 之平均粒度 (d_{50})。在充分攪拌條件下將漿液供給至 3 公升 SS 燃油加熱高壓鍋中以避免分離。接著，添加 83.96 克 乳酸 (88%純度，來自 Baker) 至高壓鍋。在酸添加之後，關閉高壓鍋並且加熱至 95°C，接著維持此溫度 4 小時。最後，在 1 小時內將高壓鍋冷卻至 50°C 以下並且隨後收集反應器之內容物。

使用 X 射線繞射分析產生之包含乳酸根的層狀雙氫氧化物以測定內部通路距離或 d 間距。然而，如上述製備之層狀雙氫氧化物的 XRD 圖譜顯示已在應用之反應條件下形成 乳酸鎂、ATH(三水鋁礦)及 MDH(水鎂石)之混合物。存在超過 5% 之 乳酸鎂。

五、中文發明摘要：

本發明係關於衍生自三價金屬源及二價金屬源並且包含電荷平衡有機陰離子之層狀雙氫氧化物，其中該電荷平衡陰離子係含有至少一個羥基之單價陰離子，並且其含有小於20 wt%之勃姆石及小於5 wt%之電荷平衡陰離子與二價金屬之鹽。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a layered double hydroxide derived from a trivalent metal source and a divalent metal source and comprising a charge-balancing organic anion, wherein the charge-balancing anion is a monovalent anion comprising at least one hydroxyl group, and which comprises less than 20 wt% boehmite and less than 5 wt% of the salt of the charge-balancing anion and the divalent metal.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造包含具有至少一個羥基之電荷平衡有機陰離子之層狀雙氫氧化物之方法，其包括在至少 110°C 之溫度下使三價金屬源、二價金屬源、水及該有機陰離子接觸之步驟。
2. 如請求項1之方法，其中該溫度係至少 150°C 。
3. 如請求項1或2之方法，其中該有機陰離子係具有至少一個羥基之羧酸之陰離子，該羧酸較佳係乳酸，並且該溫度係保持低於該陰離子之脫羧溫度。
4. 如請求項1或2之方法，其中在該接觸步驟之前或在該接觸步驟期間碾磨一或多個該等金屬源。
5. 一種層狀雙氫氧化物，其包含一或多個三價金屬離子、一或多個二價金屬離子及一或多個電荷平衡有機陰離子，其中至少一種電荷平衡陰離子係包含至少一個羥基之單價有機陰離子，並且其包含少於20 wt%之勃姆石以及少於5 wt%之該二價金屬與該含有至少一個羥基之單價有機陰離子之鹽。
6. 如請求項5之層狀雙氫氧化物，其中作為電荷平衡陰離子之碳酸根陰離子的量係低於20 wt%；較佳地，碳酸根陰離子的量係低於1 wt%並且最佳不存在作為電荷平衡陰離子之碳酸根。
7. 如請求項5或6之層狀雙氫氧化物，其中該單價有機陰離子係單羧酸根。
8. 如請求項7之層狀雙氫氧化物，其中該單羧酸根係選自

由羧乙酸根、乳酸根、3-羧基丙酸根、 α -羧基丁酸根、 β -羧基丁酸根、 γ -羧基丁酸根、2-羧基戊酸根、二羧甲基丙酸根、葡萄糖酸根、葡萄糖醛酸根、葡萄糖庚酸根及其混合物組成之群，並且該單羧酸根較佳係乳酸根。

9. 一種水性漿液，其包含如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物。
10. 一種水性塗料，其包含如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物。
11. 一種複合材料，其包含如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物及一聚合物基質。
12. 如請求項11之複合材料，其包含以該複合材料之總重量計為1-10 wt%之該層狀雙氫氧化物。
13. 一種母料，其包含以該複合材料之總重量計為10-70 wt%之如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物，以及30-90 wt%之一聚合物。
14. 一種如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物在造紙方法中的用途。
15. 一種如請求項5至8中任一項之層狀雙氫氧化物在水性塗料應用中作為污點抑制劑之用途。

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)