

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：97126813

01975/00 (1-001)

※ 申請日期：97.7.15

※IPC 分類：

75/06
01C1/16

一、發明名稱：(中文/英文)

07H19/44

包含鋯及鈷金屬鹽之碳酸鹽以及銨鹵化物之水性組合物及其用途
AQUEOUS COMPOSITION CONTAINING A CARBONATE OF
ZIRCONIUM AND OF AN ALKALINE METAL SALT, AND AN
AMMONIUM HALIDE, AS WELL AS ITS USE THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商克雷瑞恩製造公司
CLARIANT PRODUCTION (FRANCE)

代表人：(中文/英文)

G 祖貝布勒
ZUBERBUHLER, G.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國普特奧斯市傑諾奧雷街70號
70, AVENUE DU GENERAL DE GAULLE, 92800 PUTEAUX, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

克勞德 特洛福
TROUVE, CLAUDE

國籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

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. 法國；2007年07月17日；0756550

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】

本發明係關於包含鋇及鹼金屬鹽之碳酸鹽以及銨鹵化物之水性組合物，及該組合物在紙或板之塗佈浴中作為不溶性試劑之用途。

【先前技術】

吾人已知碳酸銨鋇(AZC)之水性組合物可用於使得天然黏合劑(例如澱粉、酪蛋白或羧甲基纖維素(CMC))或合成黏合劑(例如乳膠或聚乙烯醇)在水性溶液中不溶，及用於形成不溶性膜，由此改良耐水性、耐摩擦性、耐熱性及耐溶劑性。

該等碳酸鋇溶液可用於多個技術領域，具體而言係用於水性油墨及油漆調配物中，且更具體而言係用於意欲用於紙或板之塗佈或浸漬之塗佈浴中，以改善外觀、濕耐磨性、黏性、強度及接受印刷之能力。

然而，該等溶液之使用具有當使用氨時釋放強烈氨氣味之缺點。

所提供一種解決方案係應用碳酸鋇及鹼金屬鹽(例如鈉或鉀鹽)之水溶液。然而，該等組合物之應用未呈現滿意的結果，尤其對於塗層之耐濕摩擦性。

美國專利第6 113 989號表明，可藉由加入陰離子實體(例如Cl離子)來改質組合物中用於防止木頭著色之鈉、鉀或銨及碳酸鋇之鹼性水溶液。

法國專利第1 378 117號教示將少量氯化銨添加至碳酸銨

鋳水溶液中似乎可改善該溶液在紙塗佈組合物中之性能。

令人驚訝地，現在已發現將銨鹵化物加入鋳及鹼金屬鹽之碳酸鹽水溶液中使得可能獲得與AZC水溶液相當之耐濕摩擦性，甚至對於具有高pH值之塗佈浴亦係如此。

【發明內容】

因此本發明標題物質係包含鋳及鹼金屬鹽之碳酸鹽以及銨鹵化物之水性組合物，其中該碳酸鹽係由鋳化合物及鹼金屬碳酸氫鹽製備而成，其中碳酸氫鹽與鋳之莫耳比等於或大於4:1，且鹵化物與鋳之莫耳比等於或大於2:1。

術語"鋳化合物"表示鹼性碳酸鋳(亦稱作BZC或ZBC)、氧氯化鋳($ZrOCl_2$)(亦稱作ZOC)、及鹼性硫酸鋳(亦稱作BZS)，以鹼性碳酸鋳較佳。

術語"鹼金屬碳酸氫鹽"表示碳酸氫鈉或碳酸氫鉀，以碳酸氫鉀較佳。

銨鹵化物可係選自氯化銨、溴化銨、氟化銨、碘化銨或其混合物。以氯化銨(NH_4Cl)較佳。

在水性組合物中鹵化物與鋳之莫耳比等於或大於2:1，較佳介於2:1與5:1之間，較佳介於2.5:1與3.5:1之間且尤其佳等於3:1。

在鋳及鹼金屬鹽之碳酸鹽之製備期間，碳酸氫鹽與鋳之莫耳比等於或大於4:1，較佳介於4:1與6:1之間，且較佳等於4:1。

本發明水性組合物之pH大於7且小於10，較佳在8與9之間，表示為 ZrO_2 之濃度為4重量%至12重量%，表示為 ZrO_2

之濃度較佳為7重量%至10重量%，且固體含量為11至42%，較佳30至36%。

本發明可用之鹼性碳酸鋅、氧氯化鋅及鹼性硫酸鋅一般係以固體及水合物形式購得之商品。較佳地，使用由Astron所售之粉末狀鹼性碳酸鋅。

通常，本發明之組合物係藉由鋅化合物與鹼金屬碳酸氫鹽水溶液之反應、繼而加入銨鹵化物來製備。

本發明另一標的係製備包含鋅及鹼金屬鹽之碳酸鹽之水性組合物之方法，該組合物係由鋅化合物及鹼金屬碳酸氫鹽以及銨鹵化物所製得(如上所述)，其包含由鋅化合物與鹼金屬碳酸氫鹽水溶液反應組成之階段(其中碳酸氫鹽與鋅之莫耳比等於或大於4:1)，及加入銨鹵化物之階段(其中鹵化物與鋅之莫耳比等於或大於2:1)。

【實施方式】

鋅化合物與鹼金屬碳酸氫鹽之反應可在週遭溫度下實施，但可藉由加熱來促進。

根據較佳實施例，在週遭溫度下將鋅化合物加入鹼金屬碳酸氫鹽水溶液後，攪拌使獲得的溶液達到介於30與80°C之間之溫度，較佳至70°C，歷時1 h至24 h，較佳4 h。

按照慣例，在週遭溫度下將銨鹵化物加入上述獲得的溶液中且然後實施攪拌直到銨鹵化物完全溶解。

可藉由加入如FR-A-2 088 550中闡述的穩定劑來改善本發明水性組合物之穩定性。可提及者係(舉例而言)酒石酸或葡萄糖酸，其較佳以相對於最後溶液重量大約1至2%之比

例加入。酒石酸或葡萄糖酸可在銦化合物及鹼金屬碳酸氫鹽反應之前加入或在加入銦鹵化物之後加入，較佳在反應之前加入。

本發明獲得的組合物隨時間穩定，且當將其引入組合物(尤其引入塗佈浴)中以處理以纖維素為主的產物時呈現有利特性。

其使得尤其可改善濕耐磨性、濕抗黏性及所處理基板，相對於水之慣性，例如紙或板，例如用於寫入印刷類型之紙、新聞用紙、再生紙、包裝紙、強韌箱板紙、自身黏合標籤之背襯或平面中的板。

由此，本發明另一標的係該等組合物在處理以纖維素為主的產物(較佳紙或板)之水性組合物中作為不溶性試劑之用途。

在本發明中，塗佈浴可為：

- 或者以一或多層沈積於以纖維素為主的產物表面上，同時限制朝待處理表面內部滲透，即通常稱作塗佈之操作；
- 或者與以纖維素為主的產物接觸，其目的係以一或多個階段達成朝以纖維素為主的產物內部滲透，即通常稱為浸漬之操作。

具體而言，本發明另一標的係一種用於處理以纖維素為主的產物(較佳紙或板)之方法，其中將包含至少一種黏合劑、不溶性試劑及(視情況)顏料之塗佈浴施加至該以纖維素為主的產物之表面，其特徵在於該不溶性試劑係如上所

述包含鋅及鹼金屬鹽之碳酸鹽以及銨鹵化物之水性組合物。

根據另一態樣，本發明另一目標係一種用於處理以纖維素為主的產物(較佳紙或板)之方法，其中使包含至少一種黏合劑、不溶性試劑及(視情況)顏料之塗佈浴與該以纖維素為主的產物接觸，其特徵在於該不溶性試劑係如上所述包含鋅及鹼金屬鹽之碳酸鹽以及銨鹵化物之水性組合物。

根據實施本發明之較佳態樣，不溶性試劑係包含碳酸鉀、鋅及氯化銨之水性組合物。

塗佈浴係包含至少一種黏合劑、不溶性試劑及(視情況)顏料以及(視情況)功能性添加劑之水性混合物。通常，所用顏料係選自高嶺土(kaolin)、碳酸鈣、二氧化鈦及其混合物。其他顏料(例如水合氧化鋁、緞光白、矽酸鹽或合成顏料)亦可用於特定應用中。

黏合劑可來源於天然或合成來源。

在天然黏合劑中，可提及者係澱粉、經改質澱粉(例如藉由酶氧化或改質)、大豆蛋白質及酪蛋白。

更通常地，使用合成黏合劑，例如苯乙烯/丁二烯乳膠、聚乙酸乙烯酯乳膠、丙烯酸酯乳膠或聚乙烯醇。

根據較佳態樣，本發明所用黏合劑可選自功能性改質乳膠，例如經羥基、尤其經羧基、具體而言經羧酸鈉改質之乳膠。可提及者係(舉例而言)由Dow所售之苯乙烯/丁二烯DL 950乳膠。

本發明可用塗佈浴亦可包含添加劑，例如分散劑、黏度

改良劑(例如羧甲基纖維素或羥乙基纖維素)、潤滑劑、殺菌劑、pH控制劑、防護劑、光澤劑、染料或消泡劑。

該塗佈浴之pH一般係介於7與9之間，較佳介於7與8.6之間。

通常，塗佈浴中本發明不溶性試劑之數量在乾燥條件下為1至20份/100份黏合劑，較佳在乾燥條件下為3至15份/100份黏合劑。

藉由本身已知之方法應用塗佈浴。可提及者係(舉例而言)使用塗料輥、壓漿機或預計量壓漿機之方法。

藉由下列實例闡明本發明，但不意味著具有限制性。

實例1

製備相對於現有溶液包含8.5%乾燥 ZrO_2 及4 mol碳酸氫鹽/莫耳鋇之碳酸鉀鋇溶液。

在周遭溫度下將0.78 g酒石酸攪拌加入41.32 g水中。隨後，加入26.70 g碳酸氫鉀，繼而加入20.50 g鹼性碳酸鋇(38至42% ZrO_2 ; Astron)。當加入完成後，在70°C下將溶液加熱3小時。

將溶液冷卻至30°C且攪拌加入10.70 g氯化銨。保持攪拌至氯化銨完全溶解。

可獲得100 g澄清無色溶液，其具有輕微的氨氣味、pH為約8.2、固體含量為32.8%且NTU濁度為6。

應用實例

使用由Omya所售之碳酸鈣(Hydrocarb® 90)、由Huber Engineered Materials所售之高嶺土(Hydragloss®)、由Dow

所售之苯乙烯/丁二烯乳膠(DL 950)、及由Noviant所售之羧甲基纖維素(CMC)(Finfix® 10)。

製備各種調配物C1至C4，其組合物展示於下表1中。數量係以乾燥份數表示。

調配物C1不包含不溶性試劑。

調配物C2對應於本發明不溶性組合物之應用(實例1)。

調配物C3對應於市售碳酸鋯鉍水性組合物之應用，其相對於現有溶液包含19%之乾燥 ZrO_2 ，30.85%之固體含量及9.5之pH。

調配物C4對應於根據實例1之程序但不加入氯化鉍製備之碳酸鉍鉀水溶液之應用，其相對於現有溶液包含11%之乾燥 ZrO_2 ，53.7%之固體含量及9之pH。

表 1

	C1	C2	C3	C4
碳酸鈣	50	50		
高嶺土	50	50	50	50
乳膠	10	10	10	10
CMC	0.35	0.35	0.35	0.35
不溶性試劑(實例1)		0.9		
不溶性試劑AZC			0.2	
不溶性試劑(不含添加劑)				1.2
pH	8.98	8.45	9.17	8.8

在實例中，使用表現克重 80 g/m^2 之未塗佈紙。

使用螺桿以約 26 g/m^2 之沈積使用調配物C1至C4來塗佈紙，繼而在 105°C 下於烘箱中烘箱乾燥2分鐘。

隨後測定塗佈紙之Taber耐濕磨性。

Taber耐濕磨測試係根據修訂的法國標準Q 03-055實施，其中使用外徑及內徑分別為120及7 mm之環形試樣，實施10圈旋轉，使用CS O輪，在1 N壓力及10 ml水存在下實施，繼而經10 ml水沖洗；收集該等20 ml水且用水補足至25 ml且然後用Hach濁度計測定該等25 ml水之濁度。所觀測到濁度係以NTU單位表達(濁度值越低，耐受性越好)且獲得的結果報告於下表2中。

表 2

	C1	C2	C3	C4
濁度(NTU)	237	42	120	165

表2提及之結果分析表明，相對於具有等效劑量作為乾燥部分之 ZrO_2 的根據先前技術方法製備之經塗佈紙片，本發明不溶性組合物C2使得可獲得表現較好濕耐摩擦性之經塗佈紙。

與碳酸鋯銨水溶液相比，本發明其他優點係製備極快且僅有極輕微氨氣味。

五、中文發明摘要：

本發明係關於包含由鋯化合物及鹼金屬碳酸氫鹽製備之鋯及鹼金屬鹽之碳酸鹽及銨鹵化物之水性組合物，及其在紙或板之塗佈浴中作為不溶性試劑之用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to an aqueous composition comprising a carbonate of zirconium and of an alkali metal salt, prepared from a zirconium compound and an alkali metal bicarbonate, and an ammonium halide, and to its use as insolublizing agent in a coating bath for paper or board.

十、申請專利範圍：

1. 一種水性組合物，其包含鋯及鹼金屬鹽之碳酸鹽以及鉍鹵化物，其中該等碳酸鹽係由鋯化合物及鹼金屬碳酸氫鹽以等於或大於4:1之碳酸氫鹽與鋯之莫耳比所製得，且鹵化物與鋯之莫耳比係等於或大於2:1。
2. 如請求項1之組合物，其特徵在於該鋯化合物係選自鹼性碳酸鋯、氧氯化鋯($ZrOCl_2$)或鹼性硫酸鋯，該鹼金屬碳酸氫鹽係選自碳酸氫鉀或碳酸氫鈉，且該鉍鹵化物係選自氯化鉍、溴化鉍、氟化鉍、碘化鉍及其混合物。
3. 如請求項2之組合物，其特徵在於該鋯化合物係鹼性碳酸鋯，該鹼金屬碳酸氫鹽係碳酸氫鉀且該鉍鹵化物係氯化鉍。
4. 如請求項1至3中任一項之組合物，其特徵在於該鹵化物與鋯之莫耳比係介於2:1與5:1之間且該碳酸氫鹽與鋯之莫耳比係介於4:1與6:1之間。
5. 如請求項4之組合物，其特徵在於該鹵化物與鋯之莫耳比係介於2.5:1與3.5:1之間且該碳酸氫鹽與鋯之莫耳比係等於4:1。
6. 如請求項1至3中任一項之組合物，其特徵在於該組合物之pH大於7且小於10，且表示為 ZrO_2 之濃度係自4重量%至12重量%。
7. 如請求項1至3中任一項之組合物，其特徵在於其另外包含穩定劑。
8. 一種製備如請求項1至7中任一項之組合物之方法，其特

徵在於其包含由該鋇化合物與鹼金屬碳酸氫鹽水溶液反應組成之階段，其中碳酸氫鹽與鋇之莫耳比等於或大於4:1，及加入該銨鹵化物之階段，其中鹵化物與鋇之莫耳比等於或大於2:1。

9. 如請求項8之方法，其特徵在於該鋇化合物係選自鹼性碳酸鋇、氧氯化鋇($ZrOCl_2$)及鹼性硫酸鋇，該鹼金屬碳酸氫鹽係選自碳酸氫鉀及碳酸氫鈉，且該銨鹵化物係選自氯化銨、溴化銨、氟化銨、碘化銨及其混合物。
10. 如請求項9之方法，其特徵在於該鋇化合物係鹼性碳酸鋇，該鹼金屬碳酸氫鹽係碳酸氫鉀且該銨鹵化物係氯化銨。
11. 如請求項8至10中任一項之方法，其特徵在於其包含加入穩定劑。
12. 一種如請求項1至7中任一項之組合物之用途，其係在用於處理以纖維素為主的產物之水性組合物中作為不溶性試劑。
13. 如請求項12之用途，其特徵在於該以纖維素為主的產物係選自紙及板。
14. 如請求項12或13之用途，其特徵在於該處理組合物係塗佈浴。
15. 如請求項14之用途，其特徵在於該塗佈浴欲用於紙或板之浸漬或塗佈。

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)