



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103228839 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201180056908.9

(22)申请日 2011.12.02

(30)优先权数据

102010063470.0 2010.12.17 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/071637 2011.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/080007 DE 2012.06.21

(73)专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 K·E·菲克特 H·P·魏策尔

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51)Int.Cl.

D21H 19/58(2006.01)

D21H 19/60(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0125451 A1,2003.07.03,说明书第0004-0011段、0018-0022段、0028-0030段、0047段.

US 4879336 A,1989.11.07,说明书全文.

CN 1875150 A,2006.12.06,说明书第1页

11-14行、第6页18-21行、第7页10-11行、20-22行、第10页9-13行、第12页3-24行.

CN 1239747 A,1999.12.29,说明书全文.

CN 1075826 C,2001.12.05,说明书全文.

CN 1961046 A,2007.05.09,说明书全文.

CN 101512070 A,2009.08.19,说明书全文.

审查员 王萌

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

包含苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的组合的纸张涂布浆料

(57)摘要

本发明提供了纸张涂布浆料,其包含苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体、或这些水分散体的混合物作为粘结剂,其特征在于,在每种情况下,其另外包含用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体。

1. 纸张涂布浆料,其包含颜料以及苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体、或这些水分散体的混合物作为粘结剂,其特征在于,在每种情况下,其另外包含用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体。

2. 权利要求1的纸张涂布浆料,其特征在于,所述乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体由部分水解的聚乙烯醇稳定化。

3. 权利要求1的纸张涂布浆料,其特征在于,所述乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体由水解度为80至95摩尔%、且4%浓度水溶液中Höppler粘度为4-30mPas的部分水解的聚乙烯醇稳定化,其中所述Höppler粘度基于20°C下的Höppler方法,DIN 53015。

4. 权利要求1的纸张涂布浆料,其特征在于,所述乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体包含一种或多种选自以下组中的共聚物作为乙酸乙烯酯-乙烯共聚物:乙酸乙烯酯与1-40重量%乙烯的共聚物,乙酸乙烯酯与1-40重量%的乙烯和与1-50重量%的选自在羧酸残基中具有3至12个碳原子的乙烯基酯的一种或多种其它共聚单体的共聚物,和乙酸乙烯酯与1-40重量%的乙烯和与1-50重量%的具有1至18个碳原子的未支化醇或支化醇的(甲基)丙烯酸酯的共聚物,在每种情况下的重量%数值合计达100重量%。

5. 权利要求1-4之一的纸张涂布浆料,其特征在于,所述乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体包含基于乙酸乙烯酯-乙烯共聚物为1-20重量%的聚乙烯醇。

6. 权利要求1-4之一的纸张涂布浆料,其特征在于,所述纸张涂布浆料包含在每种情况下与用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的至少一种水分散体组合的苯乙烯-丁二烯共聚物的至少一种水分散体,或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的至少一种水分散体,或包含苯乙烯-丁二烯共聚物的至少一种水分散体和苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的至少一种水分散体的混合物,所述含苯乙烯共聚物与乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的重量比在每种情况下为50:50至95:5,其中所述重量比基于固体/固体。

7. 权利要求1-4之一的纸张涂布浆料,其特征在于,苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体与用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体的混合物的份额在每种情况下为基于100重量份颜料的7-20重量份,其中所述重量份基于固体。

8. 一种用于通过混合所述颜料部分、粘结剂部分以及任选存在的其它添加剂、和水来制备权利要求1-7之一的纸张涂布浆料的方法。

9. 权利要求1-7之一的纸张涂布浆料用于制备涂布的绘图纸或涂布的绘图卡片的使用。

包含苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和 乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的组合的纸张涂布浆料

[0001] 本发明涉及包含苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物与聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的组合作为粘结剂的纸张涂布浆料。

[0002] 纸张和卡片的一种最重要的应用是它们作为印刷介质的功能。然而,纤维基材如纸张具有相对粗糙的表面。为了增强其可印刷性,以及其就平滑度、光泽度和更具体来说白度而言的品质,用纸张涂布浆料(slip)涂布纸张。水性纸张涂布浆料主要包含颜料、合成粘结剂、其它辅助剂和水。为纸张涂布浆料确立的粘结剂特别地包括基于苯乙烯和丁二烯(SBR)和基于苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物。例如,具有SBR共聚物的着色的纸张涂布浆料在EP666274A2中有描述。具有苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的纸张涂布浆料从US2005/0089643已经知晓。

[0003] 然而,与将苯乙烯-丁二烯共聚物用作纸张涂布浆料中粘结剂有关的缺点包括其紫外线黄化的趋向,涂布有它们的纸张和卡片的粘性粘结薄弱,涂布印刷介质的不充足的涂层多孔性,荧光增白剂的载体功能的缺乏,和共聚物中恶臭污染的副产物。与将苯乙烯-丙烯酸酯共聚物用作纸张涂布浆料中粘结剂有关的缺点包括用此类苯乙烯-丙烯酸酯共聚物生产的涂布基材物料(纸张、卡片)的不充足的抗湿黏性能(pick resistance),和荧光增白剂的载体功能的缺乏。

[0004] 为了提高具有包含苯乙烯-丁二烯共聚物用作粘结剂的涂布组合物的涂布纸张的可印刷性,US2005/0089643A1提出与苯乙烯-丙烯酸酯共聚物组合使用苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0005] DE-A2107287提出了使用乳化剂稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯(VAE)共聚物作为纸张涂布组合物中的粘结剂,和另外使用聚亚烷基氧化物化合物以便提高颜料粘合容量。EP316090B1提出了通过在其生产过程中使用特定的乳化剂组合来增强纸张涂层中乳化剂稳定化的乙酸乙烯酯共聚物的粘结能力。US6153288公开了通过与阳离子聚合物组合而增加纸张涂层中乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的粘结剂品质。DE3622820A1公开了使用聚乙烯醇作为涂布浆料中荧光增白剂用载体物料。

[0006] 针对这一背景,目的在于关于上述缺点,例如紫外线黄化的趋向,涂布有该组合物的纸张的粘性粘结的薄弱性,不充足的涂层多孔性,和特别是经涂布印刷介质的白度,改进包含苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物作为粘结剂的纸张涂布组合物。

[0007] 意外地,通过与基于聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物组合而实现以上目的,而未获得因VAE部分所致的结合力的预期损耗。聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物迄今为止未被用作纸张涂布浆料的成分。

[0008] 本发明提供包含苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体、或这些水分散体的混合物作为粘结剂的纸张涂布浆料,其特征在于,在每种情况下,其另外包含用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体。

[0009] 苯乙烯-丁二烯共聚物的合适水分散体和用于制备它们的方法是技术人员从例如EP666274A2中已知的。此类分散体也是可商购得到的。所述共聚物通常含有50-80重量%的

苯乙烯、20-50重量%的丁二烯、和0-10重量%的一种或多种烯键式不饱和的官能共聚单体，并且在每种情况下重量%数值合计达100重量%。

[0010] 苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的合适水分散体和用于制备它们的方法是技术人员已知的。所述共聚物通常含有50-80重量%的苯乙烯，20-50重量%的具有1至18个碳原子的醇的一种或多种丙烯酸酯，优选是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯，任选地呈与甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯的混合物，以及0-10重量%的烯键式不饱和的官能共聚单体，并且在每种情况下重量%数值合计达100重量%。

[0011] 烯键式不饱和的官能共聚单体的实例是烯键式不饱和的羧酸或其盐，例如丙烯酸或甲基丙烯酸，烯键式不饱和的磺酸或其盐例如乙烯基磺酸盐，烯键式不饱和的甲酰胺例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，和烯键式不饱和的腈类例如丙烯腈。苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体的固含量通常为40-70重量%。

[0012] 水性苯乙烯-丁二烯共聚物分散体或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物分散体是在自由基引发剂和乳化剂和任选存在的其它辅助剂例如聚合链转移剂存在下，通过自由基引发乳液聚合，按已知方式制备。合适的苯乙烯-丁二烯共聚物分散体和苯乙烯-丙烯酸酯共聚物分散体是可商购得到的。

[0013] 聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的合适水分散体和用于制备它们的方法是技术人员从例如EP1352915B1中已知的。此类分散体是可商购得到的。

[0014] 乙酸乙烯酯-乙烯共聚物通常含有1-40重量%、优选5-30重量%的乙烯，40-99重量%的乙酸乙烯酯，0-50重量%的选自乙烯基酯和(甲基)丙烯酸酯的其它共聚单体，0-5重量%的烯键式不饱和的官能共聚单体，在每种情况下重量%数值合计达100重量%。

[0015] 合适的其它乙烯基酯是具有3至12个碳原子的羧酸的乙烯基酯，例如丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸1-甲基乙烯酯、特戊酸乙烯酯，和具有9至11个碳原子的 α 支化一元羧酸的乙烯基酯，例如VeoVa9^R或VeoVa10^R(商品名Hexion)。合适的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是具有1至18个碳原子的未支化或支化醇的酯，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0016] 烯键式不饱和的官能共聚单体的实例是烯键式不饱和的单羧酸和二元羧酸，优选是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸和马来酸；烯键式不饱和的甲酰胺和腈，优选为丙烯酰胺和丙烯腈；富马酸和马来酸酸的单酯和二酯，例如二乙基和二异丙基酯，以及马来酸酐，烯键式不饱和的磺酸和/或其盐，优选为乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。其它实例是预交联共聚单体例如聚烯键式不饱和的共聚单体，例子是己二酸二乙酯或氰脲酸三烯丙酯，或后交联共聚单体，例子是N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)。此外合适的是环氧官能的共聚单体，例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它实例是硅官能的共聚单体，例如甲基丙烯酰基氧丙基三(烷氧基)硅烷，乙烯基三烷氧基硅烷，和乙烯基甲基二烷氧基硅烷，其中例如作为烷氧基，可以存在甲氧基、乙氧基。

[0017] 优选的是乙酸乙烯酯与1-40重量%乙烯的共聚物；以及乙酸乙烯酯与1-40重量%乙烯和1-50重量%一种或多种其它共聚单体的共聚物，所述其它共聚单体选自在羧酸残基中具有3至12个碳原子的乙烯基酯，例如丙酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，具有9至11个碳原子的 α 支化羧酸的乙烯基酯，例如VeoVa9、VeoVa10、VeoVa11；和乙酸乙烯酯、1-40重量%乙烯和优选1-50重量%的具有1至18个碳原子的未支化或支化醇的(甲基)丙烯酸酯的共聚物；该共聚

物可以还包含所述量的所述官能共聚单体,并且在每种情况下重量%数值合计达100重量%。

[0018] 聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物通过乳液聚合方法制备,并且聚合温度通常为60°C至90°C。该聚合是用乳液聚合惯用的引发剂来引发。为了控制分子量,可以使用在聚合期间具有链转移活性的物质。

[0019] 聚乙烯醇部分优选在乳液聚合之前或期间添加,并且当分散体形成时使其稳定。优选使用部分水解的聚乙烯醇作为保护性胶体。特别优选的是水解度为80至95摩尔%、并且4%浓度水溶液中Höppler粘度为4至30mPas(Höppler方法,20°C,DIN53015)的部分水解的聚乙烯醇。最优选的是水解度为85至90摩尔%、并且4%浓度水溶液中Höppler粘度为4至30mPas(Höppler方法,20°C,DIN53015)的聚乙烯醇。所述保护性胶体是可商购得到的和/或通过技术人员已知的方法可得。

[0020] 通常基于单体总重量以总计1-20重量%的量在聚合中添加聚乙烯醇。在每种情况下,基于乙酸乙烯酯-乙烯共聚物计,乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体通常含有1-20重量%、优选5-10重量%的聚乙烯醇。分散体的固含量通常为30-70重量%、优选50-65重量%。

[0021] 除了聚乙烯醇以外,也可以任选在乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体中存在其它保护性胶体。此类其它保护性胶体的实例是多糖,例如淀粉或糊精,纤维素和纤维素醚,合成聚合物例如聚(甲基)丙烯酸。乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体优选不含有乳化剂。

[0022] 纸张涂布浆料优选包含在每种情况下与用聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的至少一种水分散体组合的苯乙烯-丁二烯共聚物的至少一种水分散体、或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的至少一种水分散体、或苯乙烯-丁二烯共聚物的至少一种水分散体和苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的至少一种水分散体的混合物,优选地,含苯乙烯共聚物与乙酸乙烯酯-乙烯共聚物在每种情况下重量比为50:50至95:5,优选75:25至95:5(固体/固体)。

[0023] 纸张涂布浆料的配方是已知的。纸张涂布浆料中的配方成分的份额是基于颜料份额计。合适颜料的实例包括粘土、碳酸钙、氧化钛。优选的是高岭土和/或碳酸钙。粘结剂份额(即,在目前情况下,苯乙烯-丁二烯共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的水分散体和聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物的水分散体的混合物的份额)通常为基于100重量份颜料(固体)计的7至20重量份(固体)。

[0024] 所述配方的其它成分是其它辅剂,所述其它辅剂选自分散剂如聚丙烯酸钠、润滑剂如脂肪酸盐(例如硬脂酸盐)、荧光增白剂如二氨基芪二磺酸衍生物、共粘结剂、消泡剂、防腐剂和/或水。为产生纸张涂布浆料,将通常呈水性颜料料浆的形式颜料部分、粘结剂部分以及其它辅剂按技术人员已知的方式与水混合。

[0025] 将纸张涂布浆料涂覆至各自基材由用于此目的惯用的涂布设备进行,例如刀涂装置、辊涂装置和刮涂装置。合适的基材材料是纸张和卡片。

[0026] 根据本发明配备的纸张涂布浆料优选用于产生涂布绘图纸或涂布绘图卡片。

[0027] 本发明的优点在以下实例和试验中解释,但这些实例和试验不构成任何限制。

[0028] 实施例1:

[0029] 聚乙烯醇稳定化的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体的制备:

[0030] 将4重量%浓度溶液中Höppler粘度4mPas且水解度88摩尔%的95.5kg聚乙烯醇(水中20%浓度溶液)进料至压力反应器。初始进料中还包括224kg乙酸乙烯酯和101.5kg去离子

水。使反应器达到21巴的压力55°C的温度(对应于18.5kg的乙烯量),并且通过均以750g/h开始的叔丁基过氧化氢(水中3重量%)和抗坏血酸(水中5重量%)的引发剂进料而引发聚合。当反应开始(可从温度的上升辨别),借助于聚合放热,反应温度升高,至90°C,并且压力升高至44巴。引发剂进料各自降低至350g/h。反应开始45分钟之后,开始其它进料:40kg/h乙酸乙烯酯,时间90分钟(对应于60kg的乙酸乙烯酯),和22kg/h的10.6重量%浓度的聚乙烯醇水溶液,其4重量%浓度溶液中Höppler粘度为4mPas且水解度为88摩尔%,时间120分钟(对应于44kg的量)。将乙烯灌满至44巴的目标压力,至多34kg的乙烯总量。在进料结束之后,以1300g/h继续引发剂进料30分钟,在此期间压力降低至20巴。批料随后冷却至65°C并且转移到不加压反应器,在该不加压反应器中,通过添加1kg叔丁基过氧化氢(水中10重量%)和2kg抗坏血酸(水中5重量%),在700毫巴压力下继续聚合。完成的分散体通过目径65 μ m的筛子过滤并排出。

[0031] 所得分散体具有60.3重量%的固含量,2850mPas的粘度(Brookfield, 20, 23°C), 15.0°C的玻璃化转变温度。分散体的重均粒度分布Dw的平均值是1050nm(比表面积:6.3m²/g)。

[0032] 下文试验中所用涂布浆料配方含有以下材料:

[0033]

产品	描述	制造商
Hydrocarb90	颜料:碳酸钙,90%<2 μ m	Omya, Cologne
Camcoat80	颜料:涂布级高岭土,80%<2 μ m	AKW, Hirschau
Sterocoll FS	碱性丙烯酸酯共聚物增稠剂	BASF
Litex P7110	苯乙烯-丁二烯共聚物分散体	Polymer Latex
Primal P-308M	苯乙烯-丙烯酸酯共聚物分散体	Rohm+Haas
Tinopal ABP-Z	四磺基型Tetrasulfo增亮剂(芪衍生物)	BASF
Optiblanc NL	二磺基型Disulfo增亮剂(芪衍生物)	3-Sigma
VAE分散体	来自实施例1的分散体	Wacker Chemie

[0034] 为产生涂布浆料,将配方的成分用实验室搅拌器混合,并通过用水稀释调整到各自的固含量。随后使用布氏粘度计(锭子4, 100rpm, 20°C),测定涂布浆料的粘度。

[0035] 为了测试,将涂布浆料涂覆至各自的基材材料。

[0036] 所用的第一基材是基重75g/m²的玻璃纤维纸(索引号10370050,来自Schleicher & Schüll)。使用30 μ m四向薄膜拉伸涂覆器进行涂覆;涂层重量是15g/m²。

[0037] 另外在双面卡(多彩双面卡,基重350g/m²)上进行测试。此处使用20 μ m四向薄膜拉伸涂覆器进行涂覆;涂层重量是20g/m²。

[0038] 对测试来说,确认的测试参数以及采用的测量方法和测试工具编制如下:

[0039]

测试参数	标准/测量方法	测试工具
粘度	锭子 4, 100 rpm	布氏粘度计
白度 R 457	Tappi, 过滤器 R457	Elrephomat 450X, illuminant D65
CIE 白度	ISO 2470	Elrephomat 450X, illuminant D65
紫外线黄化之后的黄色指数	DIN 5033 Part 2, 3, 7	Elrephomat 450X, illuminant D65
吸墨性试验	Prüfbau	Prüfbau 多用途校样印刷机
彩色密度测量	ISO 13656	X-rite 分光光度计, SpectroEye
紫外线黄化	-	351 nm 的 UV-A 灯, 基于 DIN 6167

[0040] 具有苯乙烯-丁二烯分散体和VAE分散体的发明性改性涂布浆料的粘度的测定:

[0041] 在每种情况下,使用表1所示涂层配方制备涂布浆料。选择涂布浆料的固含量,以使得比较例(背景技术)中在无荧光增白剂情况下,以100rpm和20°C获得的布氏粘度为大约1100mPa.s,这对应于用于在刮涂组件上处理的惯用涂布浆料。有关结果同样地归纳于表1。

[0042] 表1:改性涂布浆料的粘度

[0043]

涂层配方	重量份数值, 固体					
	比较	+ VAE	比较	+ VAE	比较	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Litex P 7110	14	10.5	14	10.5	14	10.5
VAE 分散体		3.5		3.5		3.5
Tinopal ABP-Z			1	1		
Optiblanc NL					1	1
测试参数	着色涂布浆料值					
固含量, 重量%	65	65	65	65	65	65
粘度, mpa.s	1050	820	1116	490	910	560
固含量, 重量%				70 *		69 *
粘度, mPa.s				1100		990

[0044] 意外地发现,与无VAE分散体份额的涂布浆料相比,涂布浆料以及也包括VAE分散体的发明性份额的SBR分散体,对于可比的固含量具有显著更低的粘度。这一效果在该涂布浆料配方中存在荧光增白剂时甚至更明显。更低的粘度显然不取决于增亮剂的类型(二磺基型/Optiblanc NL或四磺基型/Tinopal ABP-Z)。在包含发明组合加荧光增白剂的涂布浆料中,这可实现固含量的大量增加(所需水的加入更低;参见(*)表1倒数第二行和最后一

行)。这导致潜在地更高的机器速度,因为涂布浆料中待干燥的水量更少,以及导致更佳的涂层值,因为在其涂覆过程中涂布浆料更少渗透到原料中,从而产生更佳的“涂层保持度(coat holdout)”,接着产生涂层性质的改进,最后导致印刷图像的更佳复制。将无本发明组合的各比较性涂布浆料的粘度作为尺度,表1显示,在具有本发明组合的所选涂布浆料配方中,固含量4-5%点的增加对于可类比的粘度是可能的。

[0045] 具有苯乙烯-丙烯酸酯共聚物分散体和VAE分散体的发明性改性涂布浆料的粘度的测定:

[0046] 在每种情况下,使用表1a所示涂层配方制备涂布浆料。选择涂布浆料的固含量,以使得比较例(背景技术)中在无荧光增白剂情况下,以100rpm和20°C获得的布氏粘度为大约800mPa.s,这对应于用于在刀涂组件上处理的惯用涂布浆料。有关结果同样地归纳于表1a。

[0047] 表1a:改性涂布浆料的粘度

[0048]

涂层配方	重量份数值, 固体			
	比较	+ VAE	比较	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13	0.13
Primal P-308M	14	10.5	14	10.5
VAE 分散体		3.5		3.5
Tinopal ABP-Z			1	1
测试参数	有色涂布浆料值			
固含量, 重量%	68	68	68	68
粘度, mPa.s	810	790	1004	590

[0049] 发现与无VAE分散体份额的涂布浆料相比,涂布浆料以及也包含VAE分散体的发明份额的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物,对于可类比的固含量具有显著更低的粘度。然而,如果将荧光增白剂加入这两种涂布浆料,则具有VAE分散体的发明份额的涂布浆料对于可类比的固含量具有显著更低的粘度。这接着展现出固含量的可能的增加,这与表1的实例所描述的优点有关。

[0050] 用具有苯乙烯-丁二烯分散体和VAE分散体的发明性改性涂布浆料制备的涂布基材材料的涂层反射值的测定:

[0051] 在每种情况下,将用表2所示固含量65重量%的涂层配方制备的涂布浆料通过30 μ m四向薄膜拉伸涂覆器涂覆至玻璃纤维纸(对应于10-12 μ m的涂层厚度),并在100°C强制通风干燥柜中干燥一分钟。故意地,用于涂布浆料的基材材料为中性玻璃纤维纸,以便能够排除例如具有荧光增白剂的未涂布纸/未涂布卡片对结果的任何影响。所得涂层样本用于测量造纸工业中惯用的R457白度和CIE白度的反射值。配方和有关结果归纳于表2。

[0052] 表2:涂层反射值

[0053]

涂层配方	重量份数值, 固体		
	比较	+ VAE	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13
Litex P7110	14	10.5	7
VAE 分散体		3.5	7
Tinopal ABP-Z	1	1	1
测试参数	反射值		
R 457 白度 %	90.2	95.1	98.6
R 457 白度增加		+ 5.4%	+ 9.3%
CIE 白度	81.2	96.7	107.1
CIE 白度增加		+ 19%	+ 32%

[0054] 相对于仅有基于苯乙烯-丁二烯的粘结剂的比较性涂层,具有VAE分散体的增加份额的涂层显示出R457白度和CIE白度的实践相关反射参数的显著增加。在实践中,关于R457值的意义理解为±1白度百分点的偏差,和对于CIE值为±3CIE白度点的偏差。

[0055] 以百分比表示,取决于VAE分散体的份额,可以实现R457白度值至多9.3%的增加,和CIE值至多31%的增加。

[0056] 反射值的增加可以归因于涂层中发明性VAE分散体的各自份额,所述涂层具有基于聚乙烯醇的其保护性胶体体系,所述体系充当荧光增白剂的受体。

[0057] 用具有苯乙烯-丙烯酸酯共聚物分散体和VAE分散体的发明性改性涂布浆料制备的涂布基材物料的涂层反射值的测定:

[0058] 在每种情况下将用表2a所示固含量68重量%的涂层配方制备的涂布浆料通过30μm四向薄膜拉伸涂覆器涂覆至玻璃纤维纸(对应于大约12aμm的涂层厚度),并在100°C强制通风干燥柜中干燥一分钟。故意地,用于涂布浆料的基材材料为中性玻璃纤维纸,以便能够排除例如具有荧光增白剂的未涂布纸/未涂布卡片对结果的任何影响。所得涂层样本用于测量造纸工业中惯用的R457白度和CIE白度的反射值。配方和有关结果归纳于表2a。

[0059] 表2a:涂层反射值

[0060]

涂层配方	重量份数值, 固体		
	比较	+ VAE	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13
Primal P-308M	14	10.5	7
VAE 分散体		3.5	7
Tinopal ABP-Z	1	1	1
测试参数	反射值		
R 457 白度 %	92.3	96.2	98.3
R 457 白度增加		+ 4.2%	+ 6.5%
CIE 白度	87.7	100.1	106.3
CIE 白度增加		+ 14%	+ 21%

[0061] 相对于仅有基于苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的粘结剂的比较性涂层,具有VAE分散体的增加份额的涂层显示出R457白度和CIE白度的实践相关反射参数的显著增加。以百分比表示,取决于VAE分散体的份额,可以实现R457白度值至多6.5%的增加,和CIE值至多21%的增加。反射值的增加可以归因于涂层中VAE分散体的各自份额,所述涂层具有基于聚乙烯醇的保护性胶体体系,所述体系充当荧光增白剂的受体。

[0062] 用具有苯乙烯-丁二烯分散体和VAE分散体的发明性改性涂布浆料制备的涂布基材料物的紫外线涂层黄化的测定:

[0063] 如对测定涂层反射值描述那样制备涂布纸。用于涂布浆料的基材材料为中性玻璃纤维纸,以便能够排除例如具有荧光增白剂的未涂布纸/未涂布卡片对结果的任何影响。

[0064] 涂布浆料故意地不含有荧光增白剂,因为此类增白剂会篡改关于涂层的紫外线黄化的输出,原因在于荧光增白剂因为其化学制品组成的缘故在紫外光下分解,并因此导致涂层首先强烈黄化并然后随着时间褪色。

[0065] 涂布的纸和卡片旨在长时间使用,例如用于日历、照片、海报或包装,并且例如暴露于日光,因此在涂层中不含有荧光增白剂。

[0066] 在将涂层样本暴露于波长351nm的紫外灯27小时之后,测量所得涂层样本的黄化,其中27小时的照射相当于实践中大约20天的日光(根据制造商数值)。配方和有关结果归纳于表3。

[0067] 表3:涂层黄化

[0068]

涂层配方		重量份, 固体			
		比较	+ VAE	+ VAE	
Hydrocarb 90		80	80	80	
Camcoat 80		20	20	20	
Sterocoll FS		0.13	0.13	0.13	
Litex P7110		14	10.5	7	
VAE 分散体			3.5	7	
测试参数		反射值			
R 457 白度	%	在紫外线照射之前	88.3	89.0	89.8
R 457 白度	%	紫外线照射 20 天之后	85.0	87.0	88.1
白度损失	%-点		-3.3	-2	-1.7
黄色指数		在紫外线照射之前	4.4	3.8	2.8
黄色指数		紫外线照射 20 天之后	8.2	6.2	5
黄色指数损失	%-点		3.8	2.4	2.2

[0069] 无增白剂而具有发明性组合的涂层初始显示出比仅具有苯乙烯-丁二烯分散体的比较性涂层更高的白度。该差异也可从黄色指数中清楚发现(数值越低,白度越高)。因此,其还证明,通过使用发明性组合,甚至在无荧光增白剂份额的情况下,所实现的涂层白度在涂层中已较高。相对于具有仅基于苯乙烯-丁二烯共聚物的粘结剂的比较性涂层,在发明性组合中具有VAE分散体的增加份额的涂层随时间显示出白度显著更低的下降,因此对紫外光更稳定。如果将黄色指数作为黄化的数字度量,则白度的损失和黄化的损失清楚可观测。

[0070] 涂层卡片的吸墨性的测定

[0071] 所述吸收性与涂布的纸或卡片对印刷油墨的吸收性有关。通过渗透到各涂层中的时间来测定吸收的强度。对于胶版印刷,该性质极重要,过慢的吸收可能导致层叠中的油墨沉淀,以及胶版印刷机橡胶垫上的油墨积累,并且因为所需要的洗涤间隔,可能导致印刷机的频繁停机。通过校样印刷机,测定涂布的纸或卡片的吸收行为。在实例情况下,这通过使用Prüfbau多用途校样印刷机来实现。

[0072] 用定义量的印刷油墨印刷涂布过的纸或卡片的试验带,随后以定义的时间间隔(在实例情况下,在15/30/60/120秒之后)对标准未印刷纸进行计数器打印(counter-printed)。在正常情况下,因为吸收的过程和印刷油墨的干燥,计数器打印显示出降低的彩色密度。从强烈着色的计数器打印至无色计数器打印的时间越短,则吸墨越快速。

[0073] 可以用彩色密度测量以视觉上或数字方式评价吸墨性。在实例情况下,选择彩色密度测量。

[0074] 根据实践惯用的如表中所示的有色涂布浆料配方,在实验室中用65重量%的固含量制备涂布浆料,并且使用20 μ m网辊刮刀(wire doctor)涂覆至多彩双面卡片,并将如此涂布的卡片在100 $^{\circ}$ C强制通风干燥柜中干燥一分钟。涂层重量大约为20g/m²。

[0075] 对如此涂布的卡片进行上述吸墨性试验,并且通过彩色密度测量评价所述计数器

打印带。

[0076] 配方和有关结果归纳于表4(苯乙烯-丁二烯共聚物+VAE分散体)和表4a(苯乙烯-丙烯酸酯共聚物+VAE分散体)。

[0077] 表4:吸墨性

[0078]

涂层配方	重量份数值, 固体		
	比较	+ VAE	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13
Litex P7110	14	10.5	7
VAE 分散体	0	3.5	7
Tinopal ABP-Z liq.	1	1	1
测试参数	彩色密度值		
15 秒后计数	0.14	0.11	0.08
30 秒后计数	0.05	0.03	0.03
60 秒后计数	0.03	0.02	0.02
120 秒后计数	0.02	0.02	0.02

[0079] 表4a:吸墨性

[0080]

涂层配方	重量份数值, 固体		
	比较	+ VAE	+ VAE
Hydrocarb 90	80	80	80
Camcoat 80	20	20	20
Sterocoll FS	0.13	0.13	0.13
Primal P-308M	14	10.5	7
VAE 分散体	0	3.5	7
Tinopal ABP-Z liq.	1	1	1
测试参数	彩色密度值		
15 秒后计数	0.19	0.12	0.04
30 秒后计数	0.15	0.08	0.02
60 秒后计数	0.08	0.05	0.02
120 秒后计数	0.03	0.02	0.02

[0081] 15和30秒后的彩色密度值显示,相对于具有仅基于苯乙烯-丁二烯共聚物或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物的粘结剂的更抗渗的比较性涂层,具有发明性组合的更多孔的涂层具有更快速的吸墨性,两者均降低印刷油墨的渗透。

[0082] 除了刚才讨论的优点之外,根据本发明构成的纸张涂布浆料具有的优点是,不必使用必须首先按昂贵且不方便的步骤中,在聚乙烯醇蒸煮器中制备溶解的聚乙烯醇颗粒,因为聚乙烯醇的份额已经由聚乙烯醇稳定化的VAE分散体引入。即使如果经由聚乙烯醇稳定化的VAE分散体引入到涂布浆料中的聚乙烯醇份额不足以作为受体,那么必须添加的预先按昂贵且不方便的程序溶解的聚乙烯醇的量也会显著小于无本发明VAE分散体的涂布浆料中所必需的量,而这另外产生可观的经济优点。