



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1688448 B

(45) 授权公告日 2010.09.15

(21) 申请号 03823646.X

*D21H 19/38* (2006.01)

(22) 申请日 2003.09.30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

02022030.7 2002.10.01 EP

03405263.9 2003.04.15 EP

FR 2531731 A, 1984.02.17, 第5页第29行至第17页第4行和第15页的表1, 例1-5, 8.

CN 1328504 A, 2001.12.26, 全文.

EP 0742108 A, 1996.11.13, 全文.

US 6447881 B, 2002.09.10, 全文.

US 4460637 A, 1984.07.17, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.04.01

EP 1101624 A, 2001.05.23, 第10页第10行至第12页第30行和第15页的表2, 例1.

EP 1112856 A, 2001.07.04, 全文.

EP 0758696 A, 1997.02.19, 全文.

EP 0803374 A, 1997.10.29, 全文.

EP 1122083 A, 2001.08.08, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2003/010816 2003.09.30

(87) PCT申请的公布数据

W02004/030917 EN 2004.04.15

(73) 专利权人 赛佩荷兰服务有限公司

地址 荷兰马斯特里赫特

审查员 袁雪莲

(72) 发明人 让-皮埃尔·黑纳 雅克·德·容

贝尔特·斯科尔特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 刘继富 顾晋伟

(51) Int. Cl.

*B41M 5/00* (2006.01)

*D21H 19/76* (2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 16 页

(54) 发明名称

涂料印刷纸及其制造方法

(57) 摘要

本发明描述了一种印刷纸, 所述印刷纸包括衬底和位于衬底的至少一个面上的图像接受涂层, 采用压液氮法测量, 该涂层中孔宽度低于200nm的累积孔隙容积大于每克纸0.006cm<sup>3</sup>。尤其是对于具有高光泽度的印刷纸, 该特定的孔隙率分布导致可快速、方便调节的墨固着性能。此外, 还描述了使用具有细颗粒特征的有机颜料, 即聚合物和无机颗粒颜料来制造该印刷纸的方法。

1. 一种印刷纸,包括衬底和在衬底至少一面上的图像接受涂层,采用压液氮法测量,该涂层的孔宽度小于 200nm 的累积孔隙率容积大于每克纸  $0.006\text{cm}^3$ ,其特征在于图像接受涂层包括表层 (1),该表层包括:

颜料部分,其中所述颜料部分包括:

a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

b) 10-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

c) 0-20 份干重的颗粒聚合物颜料,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $0.5\mu\text{m}$ ,和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:

a') 少于 16 份干重的粘合剂和

b') 少于 2 份干重的添加剂;

并且其中

所述图像接受涂层具有位于所述表层 (1) 之下的第二层 (2),其包括:

颜料部分,其中该颜料部分包括

A) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 0-50 份干重的:其粒径分布为超过 50% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒高岭土,或具有粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒碳酸盐,

和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

A') 小于 20 份干重的粘合剂和

B') 小于 4 份干重的添加剂。

2. 根据权利要求 1 的印刷纸,其特征在于孔宽度小于 200nm 的累积孔隙率容积大于每克纸  $0.008\text{cm}^3$ 。

3. 根据前述权利要求中任意一项的印刷纸,其特征在于所述图像接受层表面为非极性的。

4. 根据权利要求 3 的印刷纸,特征在于所述图像接受层表面的表面能的极性部分小于  $7\text{mN/m}$ ,该值通过在 Parker 印刷表面表面粗糙度为  $0.8-1\mu\text{m}$  下的接触角测量来确定。

5. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征是根据 TAPPI 75deg,图像接受涂层表面上的光泽度大于 75%。

6. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征是根据 DIN 75deg,图像接受涂层表面上的光泽度大于 45%。

7. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于在衬底的两面上均设置图像接受涂层。

8. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于具有大于  $0.8\text{cm}^3/\text{g}$  的比容。

9. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于 30 秒时墨蹭脏值低于 0.3。

10. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于图像接受涂层包括表层 (1),该表层包括:

颜料部分,其中所述颜料部分包括:

a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为约 90% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

b) 10-40 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 95% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

c) 0-20 份干重的颗粒聚合物颜料,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $0.5\mu\text{m}$ ,

和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

a') 少于 16 份干重的粘合剂和

b') 少于 2 份干重的添加剂。

11. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于图像接受涂层包括表层 (1),该表层包括:

颜料部分,其中所述颜料部分包括:

a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

b) 10-40 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 90%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

c) 0-10 份干重的颗粒聚合物颜料,其粒径分布为超过 90%的颗粒小于  $0.5\mu\text{m}$ ,和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

a') 少于 16 份干重的粘合剂和

b') 少于 2 份干重的添加剂。

12. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于表层 (1) 的颜料部分包括:

a) 60-100 份干重的细颗粒碳酸钙,其粒径分布为约 90%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

b) 10-40 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为 95%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

c) 10-15 份干重的颗粒聚合物颜料,其粒径分布中心为约  $0.13-0.17\mu\text{m}$ ,其中 95%的颗粒位于该平均粒径的  $\pm 0.03\mu\text{m}$  以内。

13. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述颗粒聚合物颜料选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚(甲基丙烯酸-2-氯乙酯)、聚甲基丙烯酸异丙酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺、缩醛、聚苯硫醚、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、环氧树脂、聚苯乙烯胶乳、聚丙烯酰胺,及其合金、共混物、混合物和衍生物。

14. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述颗粒聚合物颜料为改性聚苯乙烯胶乳。

15. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述颗粒聚合物颜料基于苯乙烯顺丁烯二酸共聚物胶乳和 / 或苯乙烯-双-顺丁烯二酰亚胺共聚胶乳。

16. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述表层 (1) 的粘合剂部分包括:

a') 粘合剂,其选自胶乳、淀粉、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、大豆,酪蛋白,羧甲基纤维素,羟甲基纤维素及其混合物,

b') 添加剂,其选自消泡剂、着色剂、光亮剂、分散剂、增稠剂、保水剂、防腐剂、交联剂、润滑剂和 pH 调节剂。

17. 根据权利要求 16 的印刷纸,其特征 在于所述胶乳粘合剂为基于丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯腈的丙烯酸酯共聚物。

18. 根据权利要求 16 的印刷纸,其特征 在于在所述粘合剂部分中存在 10-16 份干重的粘合剂。

19. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述表层 (1) 的干涂料总重为  $3-25\text{g}/\text{m}^2$ 。

20. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征 在于所述图像接受涂层具有位于所述表层 (1) 之下的第二层 (2),其包括:

颜料部分,其中该颜料部分包括

A) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为约 90%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 0-50 份干重的选自下述的物质:其粒径分布为超过 60%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒高岭土,或具有粒径分布为超过 70%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒碳酸盐,

和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:

A') 小于 20 份干重的粘合剂和

B') 小于 4 份干重的添加剂。

21. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述第二层 (2) 的颜料部分包括:

A) 70-90 份干重的细颗粒碳酸钙,其粒径分布为约 90%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 20-40 份干重的其粒径分布为 65%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒高岭土或 50-70 份的其粒径分布为超过 70%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒碳酸盐。

22. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述第二层 (2) 的粘合剂部分包括:

A') 粘合剂,其选自胶乳,淀粉,聚丙烯酸盐,聚乙烯醇,大豆,酪蛋白,羧甲基纤维素,羟甲基纤维素及其混合物,

B') 添加剂,其选自消泡剂、着色剂、光亮剂、分散剂、增稠剂、保水剂、防腐剂、交联剂、润滑剂和 pH 调节剂。

23. 根据权利要求 22 的印刷纸,其特征在于所述胶乳粘合剂为基于丙烯酸丁酯和苯乙烯的丙烯酸酯共聚物。

24. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述第二层 (2) 的粘合剂部分中存在 6-20 份干重的粘合剂。

25. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述第二层 (2) 的干涂料总重为  $5-25\text{g}/\text{m}^2$ 。

26. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于在所述第二层 (2) 之下存在第三层 (3),所述第三层包括:

颜料部分,其中该颜料部分包括

AA) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 70%的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ;

和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:

AA') 小于 10 份干重的粘合剂和

BB') 小于 6 份干重的添加剂。

27. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于其总重量范围为  $90-400\text{g}/\text{m}^2$ 。

28. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,特征在于所述图像接受层表面的表面能的极性部分小于  $6\text{mN}/\text{m}$ ,该值通过在 Parker 印刷表面表面粗糙度为小于  $0.9\mu\text{m}$  下的接触角测量来确定的,并且其中所述图像接受层表面的表面能的极性部分大于  $4\text{mN}/\text{m}$ 。

29. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于具有大于  $0.85\text{cm}^3/\text{g}$  的比容。

30. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于 30 秒时墨蹭脏值在 0.15-0.25 的范围内。

31. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于聚合物颜料是其粒径分布为 90%的颗粒具有  $0.05-0.3\mu\text{m}$  的尺寸的固体或中空聚合物颜料。

32. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述颗粒聚合物颜料唯一地基于具有  $200^\circ\text{C}$  左右的玻璃化转变温度的苯乙烯-双-顺丁烯二酰亚胺共聚物胶乳。

33. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在于所述表层 (1) 的所述粘合剂部分中存在

11-14 份干重的粘合剂。

34. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在於所述第二层 (2) 的颜料部分包括:

A) 75 份干重的细颗粒碳酸钙,其粒径分布为 90% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 25 份干重的其粒径分布为 65% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒高岭土或 50-70 份的其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒碳酸盐。

35. 根据权利要求 1 或 2 的印刷纸,其特征在於所述第二层 (2) 的粘合剂部分中存在 8-14 份干重的粘合剂。

36. 根据权利要求 26 的印刷纸,其特征在於第三层 (3) 中的颜料部分包含 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为大约或超过 80% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ 。

37. 根据权利要求 17 的印刷纸,其特征在於在所述粘合剂部分中存在 10-16 份干重的粘合剂。

38. 根据权利要求 16 的印刷纸,其特征在於所述胶乳选自苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸胶乳。

39. 根据权利要求 22 的印刷纸,其特征在於所述胶乳选自苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸胶乳。

40. 一种制造前述任一项权利要求所述的印刷纸的方法,包括:

cc) 将第二层 (2) 涂覆到衬底上,其中包含:

颜料部分,其中该颜料部分包括

A) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 0-50 份干重的:其粒径分布为超过 60% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒高岭土,或其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$  的细颗粒碳酸盐,

和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:

A') 小于 20 份干重的粘合剂,和

B') 小于 4 份干重的添加剂;

dd) 将图像接受表层 (1) 施加到所述第二层 (2) 上,所述表层 (1) 包括:

颜料部分,其中所述颜料部分包括

a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

b) 10-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

c) 0-20 份干重的颗粒聚合物颜料,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $0.5\mu\text{m}$ ,

和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

a') 少于 16 份干重的粘合剂和

b') 少于 2 份干重的添加剂,

ee) 干燥图像接受涂层,

ff) 在压区压力低于  $200\text{N/mm}$ ,温度低于  $80^\circ\text{C}$  的条件下研光。

41. 根据权利要求 40 的方法,其中表层 (1) 的干涂料总重为  $3-25\text{g/m}^2$ 。

42. 根据权利要求 40 或 41 的方法,特征在於所述第二层 (2) 包含:

颜料部分,其中该颜料部分包括

A) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为约 90% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$ ,

B) 0-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\mu\text{m}$

和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

A') 小于 20 份干重的粘合剂和

B') 小于 4 份干重的添加剂。

43. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其中所述第二层 (2) 的干涂料总重为  $5-25\text{g}/\text{m}^2$ 。

44. 根据权利要求 40 或 41 的方法,特征在于在涂覆第二层 (2) 之前

bb) 将第三层 (3) 涂覆到衬底上,在所述第二层 (2) 之下的所述第三层 (3)

包括:

AA) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,

和粘合剂部分,其中该粘合剂部分包括:

AA') 小于 10 份干重的粘合剂和

BB') 小于 6 份干重的添加剂。

45. 根据权利要求 44 的方法,其特征在于涂覆第三层 (3) 之前将胶料层 (4) 涂覆到衬底 (5) 上。

46. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于将图像接受涂层涂覆到衬底 (5) 的两面上。

47. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在涂布工序之后,所得印刷纸的总重量为  $80-400\text{g}/\text{m}^2$ 。

48. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在研光步骤中所使用的压区压力为  $60-150\text{N}/\text{mm}$ 。

49. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在研光步骤中所使用的温度为  $45-80^\circ\text{C}$ 。

50. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在研光步骤中使用 4 个或更少的压区。

51. 根据权利要求 40 或 41 的方法,特征在于在研光步骤中,所使用的钢辊或纤维表面辊的速度为  $300-1000\text{m}/\text{min}$ 。

52. 根据权利要求 40 或 41 的方法,特征在于在研光步骤之前,将印刷纸干燥至水分少于 5%。

53. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在研光步骤中所使用的压区压力为  $90-110\text{N}/\text{mm}$ 。

54. 根据权利要求 40 或 41 的方法,其特征在于在研光步骤中所使用的温度为  $50-70^\circ\text{C}$ 。

55. 根据权利要求 1-39 中任意一项的印刷纸在胶印工艺中的用途。

## 涂料印刷纸及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种印刷纸,其包括衬底以及位于衬底至少一个面上的图像接受涂层。此外还涉及制造方法以及该印刷纸的用途。

### 背景技术

[0002] 尤其在高质量胶版印刷领域中,例如精美复制和有光纸印刷杂志等,需要纸张显示出高光泽度、易于印刷、具有快速墨干燥能力以及同时具有高的松厚度 (bulk) 和硬度,即具有低密度。

[0003] 在这种纸的制造中,后处理 (finishing) 操作通常为研光工序,其中使卷筒纸通过形成在一对或多对辊筒之间的压区,从而将卷筒纸压平以形成平滑且有光泽的表面。同时,降低卷筒纸的厚度并使卷筒纸密实。研光通常会增加密度,并且由于纸的内部结构被部分破坏,因而最终的纸产品反而会显示出较低的硬度。松厚度与密度成反比,因此当在研光工艺中密度增大时,最终的纸产品的松厚度相应减小。

[0004] 通常使用光泽研光机、(双辊)软质研光机、(多辊)超级研光机或多压区研光机(例如 Janus)来完成研光。光泽研光机通常包括硬的、非回弹的、例如钢制加热辊,该加热辊被安置在软辊附近以形成压区。当卷筒纸通过压区时,承受的压区负载范围为约 20-80kN/m 以及温度范围为 120-150℃。在软质研光机和超级研光机中可以采用更宽范围的压力和温度,通常压力范围为 150-450kN/m 并且最高温度范围为 220-230℃。当卷筒纸通过压区时,温度越高在卷筒纸表面上就产生更高的光泽效果,然而相比于传统的超级研光机,在光泽研光机中所用压力越低则导致卷筒纸越疏松。然而,用光泽研光机获得的后处理效果不像用能够应用更高压力的设备生产的表面那样平滑或平整,因而也不像那样有光泽。因此增加压区负载或辊温,或两者,从而额外塑化和平滑纸张的表面层常常是有用的。例如,此类改进被引入传统软质研光机和超级研光机的设计和操作。该软质研光机通常构造为每个涂层侧具有 1 至 2 个压区,每个压区形成在一个加热的硬辊和一个不加热的软辊之间。在超级研光机中,辊的数量高达 9-12 个,内在地保护了更多的压区。

[0005] 作为选择,可将多压区研光机(如 Janus 型)用作后处理工序。超级研光机的辊筒可以是蒸汽加热的硬辊或不加热的软辊,串联或交替排列。辊间形成的压区通常要短于软质研光机或光泽研光机的压区。在多压区研光机中,压缩卷筒纸,依靠反复加压和受热,形成具有基本均一密度和高光泽的纸张。典型的压区压力为 100-250kN/m,加热辊的温度最高为约 150℃。然而,如上所述,高压也会导致松厚度相应减小。

[0006] 因此在获得特定光泽所需的研光和纸张的松厚度性能之间存在固有的冲突。在研光工艺中所施加的压力越低,则所获得的光泽就越低,同时松厚度就越高。另一方面,如果在研光工艺中施加高压获得高光泽度,就会损失松厚度。

[0007] 研光不是在印刷纸表面上获得光泽的唯一可能。造纸领域中公知多种涂料配方和涂料成分可用于造纸以获得高光泽。例如,US 5,283,129 公开了轻质纸张原料,其涂覆有包括涂布粘土、煅烧粘土和二氧化钛的颜料组合物,其中可使用最高约 5 重

量份的中空核不透明塑料颜料。US 4,010,307 公开了一种高光泽涂料纸产品,其包括 70-95% 的碳酸钙和 5-30 重量% 的非成膜的聚合物颜料,该颜料具有粒径范围为 0.0000495-0.000297mm(0.05-0.30 微米)的颗粒。US5,360,657 公开了一种高光泽纸,其制备工艺为将二级玻璃化转变温度至少约 80°C 且平均粒径小于 0.099mm(100 微米)的热塑性聚合胶乳涂布于纸上并且随后研光。WO 98/20201 公开了一种具有高亮度和光泽的印刷纸,其制备是通过在对涂料纸进行后处理从而获得光泽之前,将包括至少 80 份沉淀碳酸钙和至少 5 份丙烯酸苯乙烯共聚物的中空球状塑料颜料的涂料涂布在纸张上,其中所述份数基于 100 份颜料总重量。该后处理工序不包括使用改进的研光机,并且制得的纸不是具有高松厚度的产品。中空球状颜料也被用于无光制品。EP1186707A2 也描述了具有中空球状有机颜料的光泽纸。

[0008] 通常,使用光泽增强组分或进行光泽增强处理会减缓随后的胶纸印刷工序中的墨固着。

[0009] 因此,该印刷纸的重要性质不仅是光泽和松厚度,还包括墨固着性质。为了获得良好的纸张印刷适机性和印刷适印性,需要墨在特定范围内相当快地固着。如果墨固着过快,则粘滞的墨容易被过快地吸附到纸张中,导致出现与印刷过程中纸张表面部分拉毛(破坏印刷纸内的内聚力,在本领域中公知为起毛)、溢墨或印刷面光泽值过低相关的问题。另一方面,如果墨固着过慢,则要耗费过多的时间来干燥墨并且相应地必须减低印刷速度。因此,需要一种表现出高的松密度和可轻易调节且允许墨快速固着的墨固着特征的印刷纸(亦可为纸板产品)以及其制造方法。同时,成品不但可以具有高光泽表面,而且这种表现出高的松密度和可调节的墨固着行为的无光纸或粗面纸也是受到关注的。

## 发明内容

[0010] 因此,本发明要解决的问题是得到一种印刷纸以及这种印刷纸的制造方法,该印刷纸提供可调节的墨固着行为并允许墨快速固着,同时显示出高松厚度和高光泽(如果需要的话)。墨固着行为应该可调节,以满足印刷过程中出现的特定需要。

[0011] 本发明通过提供印刷纸图像接受层的非常特殊多孔结构解决上述问题。所提供的印刷纸包括衬底和在衬底至少一个面上的图像接受涂层。其特征在于该印刷纸的小于 200nm 孔宽度的累积孔隙容积大于 0.006cm<sup>3</sup>/g 纸。使用标准的压液氮法在该图像接受涂层表面测量孔隙率。所述衬底可进行或不进行预涂覆,并且可以是不含木浆的或机械涂覆的原纸,并且可选择为部分或全部合成的。

[0012] 因此,本发明提供了一种印刷纸,包括衬底和在衬底至少一面上的图像接受涂层,采用压液氮法测量,该涂层的孔宽度小于 200nm 的累积孔隙率容积大于每克纸 0.006cm<sup>3</sup>。

[0013] 本发明还提供了一种制造印刷纸的方法,包括:

[0014] dd) 将图像接受表层 (1) 涂覆到衬底上,所述表层 (1) 包括:

[0015] 颜料部分,其中所述颜料部分包括

[0016] a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于 1 μm,优选粒径分布为约 90% 的颗粒小于 1 μm,

[0017] b) 0-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于 1 μm,优选粒径分布为超过 95% 的颗粒小于 1 μm,



[0018] c) 0-20 份或最高 30 份干重的颗粒颜料, 优选固体或中空聚合物颜料, 其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于  $0.5\ \mu\text{m}$ , 优选粒径分布为 90% 的颗粒具有  $0.05-0.3\ \mu\text{m}$  的尺寸, 尤其是  $0.1-0.2\ \mu\text{m}$ , 或者对于中空聚合物颜料, 也具有约  $0.6\ \mu\text{m}$  的平均粒径, 其中颗粒聚合物颜料可任意地全部或部分替代无机颜料 (a、c),

[0019] 和粘合剂部分, 其中该粘合剂包括:

[0020] a') 少于 10 份干重的粘合剂和

[0021] b') 少于 2 份干重的添加剂,

[0022] ee) 干燥图像接受涂层,

[0023] ff) 在压区压力低于  $200\text{N/mm}$ , 温度低于  $80^\circ\text{C}$  的条件下研光。

[0024] 本发明还涉及本发明的印刷纸在胶印工艺中的用途

[0025] 本发明的关键特征在于下述发现: 非常特殊的多孔结构, 即在小孔尺寸小于  $200\text{nm}$  (尤其是小于约  $100\text{nm}$ ) 的情况下提供额外的大累积孔容积, 提供必要的毛细管力和储存容积以允许墨快速固着, 即在向纸面涂布墨之后, 随即将伴随液体组分的墨颜料从印刷纸表面迅速移入内部。对于约  $115\text{g/m}^2$  纸张重量的纸, 例举了这些特征数据。低于特定阈值的累积孔容积的绝对值大致与所考虑的纸张重量成比例。假设纤维部分不会对上述纳米孔隙作出明显贡献并且图像接受层基本相同 (组成, 厚度), 那么具有两倍上述纸张重量的纸将相应地表现出一半的、以  $\text{cm}^3/\text{g}$  纸计的累积孔隙容积。在绝对值方面, 即与纸张重量  $\text{g/m}^2$  无关, 上述数字以每  $\text{m}^2$  纸张的累积孔隙容积来表示, 数据如下: 孔宽度小于  $200\text{nm}$  的累积孔隙容积为大于  $0.69\text{cm}^3/\text{m}^2$ , 在上述假设下这些数字基本与纸张重量无关。涂料可以存在于衬底的一个面上或两个面上。

[0026] 在本发明的第一优选实施方案中, 孔宽度小于  $200\text{nm}$  的累积孔隙容积大于  $0.008\text{cm}^3/\text{g}$  纸。这是对于纸张重量为  $115\text{g/m}^2$  的纸。还可选择以暂定的绝对数字表示, 即为孔宽度小于  $200\text{nm}$  的累积孔隙容积大于约  $0.92\text{cm}^3/\text{m}^2$ 。可选择将多孔结构定义为提供孔宽度小于  $150\text{nm}$  的累积孔隙容积大于  $0.004\text{cm}^3/\text{g}$  纸或可选择以绝对值表示为孔宽度小于  $150\text{nm}$  的累积孔隙容积大于  $0.46\text{cm}^3/\text{m}^2$  纸。通常该纸的纸重量为  $80-400\text{g/m}^2$ , 优选  $90$  或  $100-250\text{g/m}^2$ 。

[0027] 为了有效调节该图像接受涂层的墨固着行为, 必须控制内部多孔表面的极性。调节墨的固着, 从而几乎立刻对刚印刷的印刷纸进行进一步加工或在另一面上印刷 (所谓的双面印刷)。例如, 应该可以在处理通常所需的时间之后, 即  $10-15$  分钟后印刷另一面。例如通过使用 Skinex 800 分析仪, 对墨的固着进行定量, 用给定时间内墨的蹭脏值 (set-off value) 表示。为了使墨快速固着, 图像接受涂层表面优选为非极性 (表面能的高色散部分), 因为这样总体为非极性的胶印调墨油不会被表面所排斥并且借助于毛细力被有效地转移到孔隙中。可通过向涂料组合中加入相应组分来调节表面的极性, 该组分改变表面的疏水特性。通常可调节墨的固着, 使墨蹭脏值达到在  $30$  秒时低于  $0.3$ , 优选在  $30$  秒时为  $0.15-0.25$ 。基本可以大致不改变在孔小于  $200\text{nm}$  的范围内的孔隙结构。通过同时生成微细孔结构和使表面更具极性来实现墨的快速固着以及低敏感性的逆印滋墨和拒墨。

[0028] 所述组分的实例给出如下。有利的是, 在 Park Print Surf (PPS) 表面粗糙度为  $0.8-1\ \mu\text{m}$ , 优选小于  $0.9\ \mu\text{m}$  的条件下, 用接触角测量法测定, 图像接受层表面的表面能的极性部分小于  $7\text{mN/m}$ , 优选小于  $6\text{mN/m}$ 。然而, 对于给定的孔隙结构, 表面能的极性部分还优

选不能过低,从而防止墨通过由毛细管提供的毛细力被过快和过于有效地吸附到纸张中。因此,表面能的极性部分应优选不低于 4mN/m。

[0029] 通常,该印刷纸的特征是:根据 TAPPI 75deg,图像接受涂层表面上的光泽度大于 75%。作为选择或另外,其特征是:根据 DIN75deg,其表面的光泽度大于 45%,优选光泽度大于 50%。也可以是较低光泽。

[0030] 如上所述,该纸可制成高松厚度,该纸通常具有大于 0.80cm<sup>3</sup>/g 的比容,优选大于 0.82 或 0.85cm<sup>3</sup>/g。这是由于几乎无需研光来获得任意给定的光泽度,从而保持了松厚度性质。一般来说,应当优选未涂覆衬底的纤维组合物,使得研光之前的比容大于 0.88cm<sup>3</sup>/g,通常大于 0.90 或 0.92cm<sup>3</sup>/g。通常,对于最高为 170g/m<sup>2</sup> 的纸,衬底的非纤维含量为 40% -50%;对于更高重量的纸,该含量为 30% -40%。

[0031] 根据本发明的另一优选实施方案,该印刷纸的特征在于图像接受涂层具有表层,该表层包括:颜料部分,其中该颜料部分包括 a) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于 1 μm,优选粒径分布为约 90% 的颗粒小于 1 μm, b) 0-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于 1 μm,优选粒径分布为超过 95% 的颗粒小于 1 μm, c) 0-20 份干重的微粒,优选固体(而且可以是中空颜料)聚合物颜料,其粒径分布为超过 90% 的颗粒小于 0.5 μm,优选粒径分布为 90% 的颗粒具有 0.05-0.3 μm 的尺寸,尤其是 0.1-0.2 μm。此外,表层还包括粘合剂部分,其中该粘合剂包括:a') 少于 12-16 份干重的粘合剂和 b') 少于 2 份干重的添加剂。特别选择的具有特定颗粒分布的细颜料颗粒与正确的粘合剂组合才能够得到上述高效的多孔结构。必须理解上述组合物基本上是排他性的,即其基本仅含有上述组分,例如颜料部分由组分 a)、b) 和 c) 构成,并且不存在具有较大含量的其他颜料,无论是无机或有机颜料。还可以基本上用组分 c) 的量来代替组分 a),即可以例如仅含有 20-40 份的 a)、0-40 份的 b) 和 50-80 份的 c)。从而可以例如用颗粒颜料基本代替全部无机颜料。颗粒颜料的范围可以是涂料中全部颜料部分的 2-100%,尤其优选 50-100%。然而,在此必须小心选择聚合物颜料,因为高含量的颜料或不适合的颜料会导致纸张磨光。磨光是一种纸张表面局部区域的光泽或反光度增加的现象,其是由于例如机械摩擦以及该区域中表层密度关联增加所导致。更具体地,优选表层颜料部分包括:a) 60-100 份干重、优选 65-80 份干重的细颗粒碳酸钙,其粒径分布为约 90% 的颗粒小于 1 μm, b) 10-40 份干重,优选 15-30 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为 95% 的颗粒小于 1 μm, c) 10-15 份干重的固体颗粒或中空聚合物颜料,其粒径分布中心在约 0.13-0.17 μm,优选中心位于约 0.14 μm,其中 95% 的颗粒位于该平均粒径的 +/-0.03 μm 以内。也可以为不同尺寸的聚合物颗粒的混合物。如果选择中空颜料,也可以采用 0.1-0.8 μm 的更大的平均粒径,例如范围为 0.6 μm 左右。此外,对于该中空聚合物颜料,优选使用 8-30 份干重。该固体颗粒聚合物颜料优选选自:聚甲基丙烯酸甲酯、聚(甲基丙烯酸 2-氯乙酯)、聚甲基丙烯酸异丙酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺、缩醛、聚苯硫醚、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、环氧树脂、聚苯乙烯胶乳、聚丙烯酰胺,以及其合金、共混物、混合物和衍生物。也可以是苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物胶乳(SMA)或苯乙烯-双-顺丁烯二酰亚胺(malimide)共聚胶乳(SMI),或者其与上述结构和衍生物的混合物。该特别优选的实施方案,SMA 或 SMI 或其混合物,优选调节到具有 200°C 左右的高 Tg 值。这意味着 SMI 为主要成分,即通常 SMI 含量大于 80%,或者甚至大于 90% 或 95%

( $T_g(\text{SMI}) = 202^\circ\text{C}$ )。颗粒固体聚合物颜料也可以基本由 100 的 % SMI 组成。SMI 的特别高的硬度以及憎水特性使得这些颜料可用于高含量的聚合物颜料,即最高 100% 的颜料部分由聚合物颜料构成。似乎将改性聚苯乙烯胶乳用于具有上述粒径分布的固体颜料颗粒尤其有效。

[0032] 如上所述,相对于调节印刷纸的墨固着行为,粘合剂部分具有重要性。因此,表层的粘合剂部分优选包括:a') 粘合剂,选自胶乳,尤其是苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸的胶乳,淀粉,聚丙烯酸盐,聚乙烯醇,大豆(soy),酪蛋白,羧甲基纤维素,羟甲基纤维素及其混合物,b') 添加剂,如消泡剂、着色剂、光亮剂、分散剂、增稠剂、保水剂、防腐剂、交联剂、润滑剂和 pH 调节剂等。发现如果粘合剂为基于丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯腈的丙烯酸酯共聚物会非常有效。通常该粘合剂被用在聚合物分散时。市场上可购得的该类粘合剂的例子有德国 BASF 制造的商标名为 Acronal 360D 的粘合剂。通常,在粘合剂部分存在 10-16 份干重,优选 11-14 或 12-14 份干重的粘合剂。通常表层具有的干涂料的总重为  $3-25\text{g}/\text{m}^2$ ,优选为  $4-15\text{g}/\text{m}^2$ ,最优选为约  $6-12\text{g}/\text{m}^2$ 。如果两面涂覆衬底,则这些数字指每一面的重量。

[0033] 根据本发明的另一优选实施方案,上述表层被直接置于表层之下的第二(多孔)层所支撑,从而在功能上提供所需的多孔结构。该第二层优选包括:颜料部分,其中该颜料部分包括 A) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 80% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,优选粒径分布为约 90% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,B) 0-50 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过 50% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,优选粒径分布为超过 60% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ;和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:A') 低于 20 份干重的粘合剂和 B') 低于 4 份干重的添加剂。这样第二层也显示出非常特别和细微的颜料结构,其协同支撑和增强表层的功能。组分 B 也可以被某些具有良好覆盖特性的碳酸钙所替代,即其可以代替高岭土。像这样可以节省成本和提高所得纸张的光亮度。可以采用如 Covercarb 75 型研磨碳酸钙,即其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 。在高岭土被细颗粒碳酸盐代替的情况下,证明使用大约相同量(重量)的 A) 和 B) 型细颗粒碳酸盐有利。有利的是,第二层的颜料部分包括 A) 70-90 份干重,优选约 75 份干重的细颗粒碳酸钙,其粒径分布为约 90% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,B) 20-40 份干重,优选约 25 份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为 65% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 。关于第二层的粘合剂部分,其通常包括 A') 粘合剂,通常以聚合物在水中的分散体形式被提供用于涂层的涂覆,其选自胶乳,尤其是苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、苯乙烯-丙烯酸、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸胶乳、淀粉、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、大豆(soy)、酪蛋白、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素及其混合物,B') 添加剂,如消泡剂、着色剂、光亮剂、分散剂、增稠剂、保水剂、防腐剂、交联剂、润滑剂和 pH 调节剂等。有利的是,粘合剂为苯乙烯-丁二烯共聚物,例如可购得的法国 Rhodia 制造的 50% 分散体的商标名为 Phodopas SB 083 的产品。通常,在第二层的粘合剂部分存在 6-20 份干重,优选 8-14 份干重,最优选约 10 份干重的粘合剂。为了连同表层获得最优的效果,第二层具有的干涂料的总重为  $5-25\text{g}/\text{m}^2$ ,优选范围为  $8-20\text{g}/\text{m}^2$ 。如果两面涂覆衬底,则这些数字指每一面的重量。

[0034] 根据本发明的又一优选实施方案,提供了额外的,处于上述第二层下方的第三层。该第三层包括:颜料部分,其中该颜料部分包括 AA) 50-100 份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过 70% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ,优选粒径分布为约或超过 80% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ ;和粘

剂部分,其中该粘合剂包括:AA')小于10份干重的粘合剂和BB')小于4-6份干重的添加剂。优选AA部分由具有粒径分布为约80%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ 的约70%的颗粒碳酸盐,和具有粒径分布为约50%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ 的约30%的颗粒碳酸盐所制成。

[0035] 还描述了本发明的印刷纸的其他实施方案。

[0036] 本发明还涉及制造印刷纸的方法,包括以下步骤:dd)将图像接受表层涂覆到衬底上,所述表层包括:颜料部分,其中该颜料部分包括a)50-100份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过80%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,优选粒径分布为约90%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,b)0-50份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过90%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,优选粒径分布为超过95%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,c)0-10份干重的微粒,优选粒径分布为超过90%的颗粒小于 $0.5\mu\text{m}$ 的固体聚合物颜料,优选粒径分布为90%的颗粒具有 $0.05-0.3\mu\text{m}$ 的尺寸,尤其是 $0.1-0.2\mu\text{m}$ ,和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:a')少于20份干重的粘合剂和b')少于2份干重的添加剂;ee)干燥图像接受涂层;ff)在低于约200N/mm的压区压力下研光。优选压区压力为约110N/mm。优选的是,使用少于3或4个压区来研光。通常,表层具有的干涂料总重为每一面 $3-25\text{g}/\text{m}^2$ ,优选每一面 $4-15\text{g}/\text{m}^2$ ,最优选每一面约 $6-12\text{g}/\text{m}^2$ ,所述方法可有利地用来制造上述印刷纸。相应地,在获得上述高光泽的同时可以采用非常“软”的研光条件,从而保持了纸张的松厚度以及硬度,并且提供了所需的多孔结构。

[0037] 正如以上所提及的,将第二层有利地设置在直接位于表层下。因此,在涂覆表层涂层之前,可以将:cc)第二层涂覆在衬底上,位于所述表层之下的所述第二层包括:颜料部分,其中该颜料部分包括A)50-100份干重的细颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过80%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,优选粒径分布为约90%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,B)0-50份干重的细颗粒高岭土,其粒径分布为超过50%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,优选粒径分布为超过60%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ;和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:A')小于20份干重的粘合剂和B')小于4份干重的添加剂。通常,第二层的干涂料总重为 $5-25\text{g}/\text{m}^2$ ,优选 $8-20\text{g}/\text{m}^2$ 。仍然是,如果两面涂覆衬底,则这些数字指每一面的重量。

[0038] 正如以上所提及的,根据本发明的又一优选实施方案,提供位于第二层之下的第三层是有利的。因此,在涂覆第二层之前bb)将第三层涂覆在衬底上,位于所述第二层之下的所述第三层包括:AA)50-100份干重的颗粒碳酸盐,其粒径分布为超过70%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ,优选粒径分布为约或超过80%的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ;和粘合剂部分,其中该粘合剂包括:AA')小于10份干重的粘合剂和BB')小于4-6份干重的添加剂。在涂覆该第三层之前;或者如果该第三层不存在时,则在涂覆第二层之前;或者如果第三和第二层均不存在时,则在涂覆表层之前,可以将一种或几种胶料层涂覆到未涂布的衬底上。通常,在涂布和干燥工序之后,所得印刷纸的总重为 $80-400\text{g}/\text{m}^2$ ,优选为 $100-250\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0039] 为了得到上述光泽值,通常在研光步骤(ff)采用小于200N/mm的压区压力是足够的,优选90-110N/mm的压区压力。在研光步骤中可使用几个辊筒,使用4个或更少的辊筒比较有利。

[0040] 还描述了本发明其他制造印刷纸的方法的实施方案。

[0041] 此外,本发明涉及上述印刷纸在胶印工艺中的用途。

## 附图说明

- [0042] 附图中说明本发明的优选实施方案,其中:
- [0043] 图 1 示出切开本发明的涂料纸的部分示意图;
- [0044] 图 2 无机颗粒碳酸盐的粒径分布;
- [0045] 图 3 a) 无机颗粒高岭土的粒径分布,b)DPP3710(固体塑料颜料)的粒径分布;
- [0046] 图 4 a) 实施例造纸厂 2 的 SEM 照片(40,000×)
- [0047] b) 实施例试验 1 的 SEM 照片(40,000×)
- [0048] c) 实施例试验 2 的 SEM 照片(40,000×)
- [0049] d) 实施例试验 3 的 SEM 照片(40,000×)
- [0050] e) 对比实施例的 SEM 照片(40,000×);
- [0051] 图 5 示出一些实施方案中的累积孔隙尺寸分布的压氮法测量值;
- [0052] 图 6 示出胶乳粘合剂含量对孔隙体系表面能的极性部分的影响;
- [0053] 图 7 示出矿物油型墨在涂料纸上的粘着性的变化,a) 实施例造纸厂 1、造纸厂 2、和造纸厂 3,b) 实施例试验 1、试验 2、试验 3、试验 4、试验 5;
- [0054] 图 8 示出生物油型墨在涂料纸上的粘着性的变化,a) 实施例造纸厂 1、造纸厂 2、和造纸厂 3,b) 实施例试验 1、试验 2、试验 3、试验 4、试验 5;和
- [0055] 图 9 所有实施例以及对比实施例的累积压汞测量值。

## 具体实施方式

[0056] 参照附图,附图的目的是说明本发明的优选实施方案而不是为了对其限制,图 1 示出切开的纸张,其代表本发明的印刷纸的第一实施例。该印刷纸包括衬底 5,其中在图 1 中仅示出表层。衬底 5 上的第一层是可能有色胶料层 4,然后接着是第三层 3、第二层 2 和表层 1。图 1 仅示出印刷纸的一个侧面,如果涂覆印刷纸的两面,通常就是这种情况,图 1 中所示的结构还存在于印刷纸的底部,其层的次序为图 1 所示次序的镜像。

[0057] 以下,将详细描述每一层及其组分,最后说明纸张的制造方法和成品印刷纸的性能分析。为了说明本发明,给出 10 个实施例和一个对比实施例,该对比实施例代表了当前技术水平的用于胶印的光泽纸。在对比实施例中,使用从奥地利 SAPPI 购得的商标名为 Magnostar 的 115g/m<sup>2</sup> 的光泽纸。采用试验涂布机(pilot coater)做了 5 个实施例(试验 1-5),并且在造纸厂(Mill)做了 5 个实施例(造纸厂 1-5)。这 10 个实施例具体在表层 1 的组成上不同,尤其是墨蹭脏性质方面,对比了不同的无机颜料和有机颜料比例、不同的无机颜料组成与不同的粘合剂含量。

## [0058] 表层 1

[0059] 10 个实施例的表层 1 的各种组分列于表 1。所有给出的数字均为干的或有效部分。

## [0060] 表 1:表层组成

	Mill 1	Mill 2	Mill 3	Pilot 1	
颜料部分					
DPP 3710	20	10	10	20	
Setacarb HG	50	60	60	50	
Amazon	30	30	30	30	
粘合剂部分					
Acronal 360D	16	11	11	16	

	Mill 1	Mill 2	Mill 3	Pilot 1	
添加剂	0.825	1.29	1.29	0.71	
	Pilot 2	Pilot 3	Pilot 4	Pilot 5	Mill 6
颜料部分					
DPP 3710	0	10	10	5	0
RopaqueBC643					8
Setacarb HG	70	60	60	65	
Amazon	30	30	30	30	30
VP15					62
粘合剂部分					
Acronal 360 D	14	15	12	12	12
添加剂	0.9	0.775	1.55	1.55	2

[0061] 实施例造纸厂 4 和造纸厂 5 具有与造纸厂 2 相同的表层组成。

[0062] 颜料部分：

[0063] Setacarb HG 为具有特征型粒径分布的细研磨颗粒碳酸钙无机颜料。该颜料的粒径分布示于图 2。曲线 7 指出 Setacarb HG 的分布。可见本发明的表层涂料的特征在于含有特别高含量的极细无机颜料，称作 Setacarb HG，其粒径分布为约 90% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 。该无机颜料的极细颗粒结构对于获得本发明的多孔结构是重要特征之一。

[0064] 另一种可用来替代 Setacarb HG 的碳酸钙颜料为 VP15，是一种小颗粒附着到大颗粒上的细微结构颜料。可从奥地利的 Omya 购得。

[0065] 除了碳酸钙无机颜料之外，还有微细高岭土，即 Amazon，优选 Amazon88、Amazon+(plus) 或 Amazon 优质 (premium)。该高岭土的粒径分布示于图 3a)。此外，相对于高岭土，本发明的涂料的特征在于极细高岭土的格外高的含量。

[0066] 此外，颜料部分包括有机颜料，即 DPP 3710，其可从陶氏 (Dow) 化学公司购得。该颜料为极细的固体颗粒聚合物（改性聚苯乙烯胶乳），可为 pH 5.5 和布式粘度  $< 100\text{mPas}$  的约 50% 的水乳液。平均粒径为  $0.142\ \mu\text{m}$ ，中值粒径为  $0.14\ \mu\text{m}$ ，分布众数为  $0.141\ \mu\text{m}$ ，标准分布偏差为  $0.0217\ \mu\text{m}$  以及变差系数为 15.29%。由 Coulter LS 系列 230 粒径分析仪测量的特定分布状态示于图 3b)。

[0067] 可以用优选具有  $200\ ^\circ\text{C}$  左右的玻璃化转变温度的 SMI 基颗粒聚合物颜料来代替 DPP，优选使用至少 45% 固含量的溶液，如有可能使用约 50% 固含量的溶液，来避免涂料配方中过高的含水量。在此还应该选择平均粒径为约  $0.1\ \mu\text{m}$  或最高  $0.2\ \mu\text{m}$ 。

[0068] 可选择的是，颗粒颜料可以是中空的，并且可选择为 Ropaque BC-643。这是一种具有  $0.6\ \mu\text{m}$  的粒径和 43% 的空隙容积的苯乙烯丙烯酸聚合物颜料。其可从美国 Rohm 和 Haas 公司购得。尤其是如果用于低克重纸，则其含量优选升至 15 份干重。

[0069] 粘合剂部分：

[0070] 所有本发明的涂料都包含 Acronal 360D，其可购自德国 BASF。其为基于丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯腈的共聚物的 50% 水分散体。作为白色分散体，其具有 7.5-8.5 的 pH 值和 250-500mPas 的表观粘度 (DIN EN ISO 2 555)。

[0071] 添加剂包括光亮剂、增稠剂、消泡剂等。其组成和含量可很容易由本领域普通技术

人员根据实际需要选择和调节。

[0072] 涂料溶液：

[0073] 采用的涂料溶液具有约 7-9 的 pH 值、60-70 的固含量以及适合于特定机器的粘度。如何涂覆该涂料的条件将在后面做进一步说明。

[0074] 第二层 2

[0075] 10 个实施例的第二层 2 的各种组成列于表 2。所有给出的数字为干的或有效部分。

[0076] 表 2 :第二层组成

	Mill1	Mill 2	Mill 3	Pilot 1	
颜料					
Century	25	25	25	25	
Setacarb HG	75	75	75	75	
粘合剂					
Latex SB 083	11	10	10	11	
添加剂	3	3	3	3	
	Pilot2	Pilot3	Pilot4	Pilot5	Mill6
颜料					
Century	25	25	25	25	
Setacarb HG	75	75	75	75	50
CoverCarb75					50
粘合剂					
Latex SB 083	11	11	11	11	12
添加剂	3	3	3	3	3

[0077] 实施例造纸厂 4 和造纸厂 5 具有与造纸厂 2 相同的第二层组成。

[0078] 颜料部分：

[0079] 在表层的内容中已经讨论了 Setacarb HG。无机颜料 Setacarb HG 的极细颗粒结构依旧是获得本发明的多孔结构的重要特征之一。可以证明第二层影响表层的性能，因此在第二层中使用微细无机颜料也是有利的。

[0080] 可购自 Omya 的 CoverCard 75 是一种具有相当陡的粒径分布的微细研磨碳酸钙。大约 80% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 。使用它能得到光亮的成品纸并且比高岭土便宜，这是其被用来代替颜料的 Century 部分的原因。

[0081] 除了碳酸钙无机颜料外，对于本发明的涂料，还存在微细高岭土，即 Century。Century 是一种相比于上述 Amazon 高岭土具有薄层结构的高岭土。Century 显示出以下分布：超过 65 质量%的颗粒具有  $< 1\ \mu\text{m}$  的直径和 47 质量%的颗粒具有  $< 0.6\ \mu\text{m}$  的直径。

[0082] 粘合剂部分：

[0083] Rhodopas SB 083 为具有约 50% 的固含量和约 5.5 的 pH 值的苯乙烯丁二烯胶乳液。可购自法国 Rhodia。

[0084] 添加剂包括光亮剂、增稠剂、消泡剂等。其组成和含量可很容易由本领域普通技术人员根据实际需要选择和调节。

[0085] 第三层 3

[0086] 10 个实施例的第三层 3 的各种组成列于表 3。所有给出的数字为干的或有效部分。

[0087] 表 3 :第三层组成

	Mill 1	Mill 2	Mill 3/6	Pilot 1
颜料				
HC 75	30	30	30	30
Hcover Carb	70	70	70	70
粘合剂				
Latex SB 083	8	8	8	8
添加剂	5.7	5.7	5.7	5.7
	Pilot 2	Pilot 3	Pilot 4	Pilot 5
颜料				
HC 75	30	30	30	30
Hcover Carb	70	70	70	70
粘合剂				
Latex SB 083	8	8	8	8
添加剂	5.7	5.7	5.7	5.7

[0088] 实施例造纸厂 4 和造纸厂 5 具有与造纸厂 2 相同的第三层组成。

[0089] 颜料部分：

[0090] Cover Carb 75 的粒径分布示于图 2，其为微细研磨的颗粒钙无机颜料。HydrocarbHC75 是碳酸钙无机颜料。该颜料的约 50% 的颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$  并且约 30% 的颗粒小于  $0.5\ \mu\text{m}$ 。

[0091] 关于粘合剂部分，添加剂也包括光亮剂、增稠剂、消泡剂等。其组成和含量可很容易由本领域普通技术人员根据实际需要选择和调节。

[0092] 涂料的涂覆

[0093] 首先，通常采用标准涂覆技术（优选刮刀，也可以是非接触方法）将胶料层涂覆到可以是标准纤维卷筒纸的衬底 5 上。同样采用标准涂覆技术（优选刮刀）将产生第三层 3 和第二层 2 的涂料涂覆到衬底上。在不同的涂覆工序之间，通常不需要研光。对于未在实施例中给出的涂料，通常在涂覆涂料之间采用研光。对于 10 个实施例，涂覆表层涂料，表层 1 的条件以及研光条件总结于表 4。原则上对于表层 1 也采用标准涂覆技术：

[0094] 表 4 用于表层的工艺参数

		Mill 1	Mill 2	Mill 3	Pilot 1
刮刀		刚性	刚性	刚性	弯曲
涂覆质量	$\text{g. m}^{-2}\ \text{bd}$	8	8	8	8
干燥	类型	ir/af/cil	ir/af/cil	ir/af/cil	ir/af/cil
速度	$\text{m/min}$	1200	1150	1050	900
过滤涂料	$\mu\text{m}$	150	150	150	80
S- 研光机负载	$\text{N/mm}$	110	110	110	110
压区	压区 / 辊	3/8	2/6	3/8	2/11
速度	$\text{m/min}$	800	800	800	300
温度	$^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60

[0095]



		Pilot2	Pilot3	Pilot4	Pilot5	Mill6
刮刀		弯曲	弯曲	刚性	刚性	刚性
涂覆质量	g.m-2 bd	8	8	9	9	7-7.5
干燥	类型	ir/af/cil	ir/af	ir/af	ir/af	ir/af/cil
速度	m/min	900	900	1600	1600	1100
过滤涂料	$\mu\text{m}$	80	80	80	80	150
S- 研光机负载	N/mm	110	110	110	110	110
压区	压区 / 辊	2/11	2/11	2/7	2/7	3/8
速度	m/min	300	300	300	300	800
温度	$^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60	90

[0096] 造纸厂 4 和造纸厂 5 的工艺与造纸厂 2 的工艺相同。

[0097] 在干燥步骤的上下文中,ir 表示红外,af 表示热风气翼,cil 表示内部加热干燥圆筒。bd 表示绝对干燥。可见,以通常超过 900m/min 的高速来涂覆卷筒纸。对于压区,例如 2/8 表示一组 8 个辊,其中所用的仅有 2 个压区。

[0098] 如果进行研光,则在非常软的条件下,即辊温保持在约 60 $^{\circ}\text{C}$  (根据本领域技术现状,通常获得光泽需要高于 80 $^{\circ}\text{C}$ ),并且研光辊上的负载和辊的数量也保持低水平,即仅使用 2 或 3 个压区时 S- 研光机的负载为约 110N/mm,而根据本领域技术现状,通常使用 10 个压区时,光泽纸的典型值为大于 230N/mm。

[0099] 所得印刷纸的性质

[0100] 图 4 示出某些实施例 (a :造纸厂 2, b :试验 1, c :试验 2, d :试验 3) 以及对比实施例的涂料的采用 40000 $\times$  放大倍数的 SEM 照片。从这些照片中可清晰看出,本发明的涂料 (图 4a-d) 显示出非常特殊的表面结构,其非常细微,尤其是在存在有机颜料的情况下 (图 4a、b、d),可辨认出嵌入在无规形状的无机颜料颗粒之间的非常小的球形有机颜料颗粒。而且在不存在有机颜料的情况下 (图 4c),观察到更细微和多孔的结构。从纯视觉的视点来说,已经很明显在现有技术状态的涂料 (对比实施例) 和本发明的涂料之间存在巨大差异,该差异在于在本发明的涂料中存在更为细微的多孔结构。因此,通常可以说本发明的目的在于保护如图 4a-d 之一所见、独立于基本制造方法和基本材料的表面结构。所拍摄的 SEM 照片采用以下 SEM 设备:放大倍数 40000 $\times$  的 Philips SEM 501B。

[0101] 为了对该颗粒结构进行定量,图 5 示出作为由压液氮测量法所测得的孔宽度的函数的累积孔隙率,单位为  $\text{cm}^3/\text{g}$  (纸)。曲线 13 指实施例造纸厂 2,曲线 14-16 分别指试验 1、试验 2 和试验 3,并且曲线 17 指对比实施例。明显可见的是在小于例如 100nm 或小于 150nm 或小于 200nm 的孔隙的累积可进入孔隙容积之间存在巨大差异。该孔隙率似乎是可能的墨固着性能的关键。已经用可购自美国 Micromeritics 型号 ASAP 2400 的压液氮孔隙率分析仪、在测定温度为 77K 下来测量孔隙率。

[0102] 通过表 5 中所列各个实施例可进一步说明纸张的性质:

[0103] 表 5 :实施例和对比实施例的性质

[0104]

	Mill 1		Mill 2		Mill 3		Mill 4		Mill 5	
	ws	fs	ws	fs	ws	fs	ws	fs	ws	fs
分析 R&D										
原纸 (g/m2)	NA		98.4		NA		NA		NA	
涂料纸 (g/m2)	116.4		113.9		113.8		116		115	
厚度 (µm)	91		95.7		96		NA		NA	
粗糙度 PPS (µm)	0.66	0.63	0.90	0.99	0.87	0.88	0.82	0.87	0.91	0.82
Tappi 75° 光泽 (%)	78.9	82.9	76.4	76	78.7	77.4	76	76	76	75
DIN 75° 光泽 (%)	56.8	63.5	50.9	48.3	50.4	48.5	51	52	44	47
DIN 45° 光泽 (%)	17.3	27.9	16.4	15.6	17.5	17.3	NA	NA	NA	NA
Tappi 75° 印刷光泽 (%)	78.6	79.6	77.1	80.2	80.3	80.6	NA	NA	NA	NA
DIN 75° 印刷光泽 (%)	36.6	38.6	37.5	40.3	34.5	35.2	NA	NA	NA	NA
DIN 45° 印刷光泽 (%)	21.1	23.9	22	24.8	20.2	21	NA	NA	NA	NA
体积 (cm3/g)	0.85		0.84		0.84		0.86		0.85	
蹭脏 Skinnex 800										
15 sec	0.68	0.66	0.46	0.54	0.39	0.51	0.42	0.34	0.51	0.49
30 sec	0.35	0.32	0.07	0.11	0.16	0.13	0.27	0.20	0.16	0.18
60 sec	0.1	0.08	0.01	0.01	0.03	0.03	0.09	0.09	0.01	0.02
120 sec	0.04	0.03	0	0	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00

	Pilot 1		Pilot 2		Pilot 3		Pilot 4		Pilot 5	
	ws	fs	ws	fs	ws	fs	ws	fs	ws	fs
分析 R&D										
原纸 (g/m2)										
涂料纸 (g/m2)	118.1		120.0		117.8		116.3		126.0	
厚度 (µm)	95		95		96		92		93	
粗糙度 PPS (µm)	0.70	0.81	0.79	1.22	0.74	0.9	0.68	0.71	0.58	0.62
Tappi 75° 光泽 (%)	83.8	83.4	75.1	75.1	80.1	80.3	79.7	80.8	78.8	81
DIN 75° 光泽 (%)	60.5	56.3	53.1	50.7	58.0	56.7	56.3	48.7	59.7	53.1
DIN 45° 光泽 (%)	27.3	22.2	15.7	13.3	21.6	18.9	19.7	17.0	20.0	17.3
Tappi 75° 印刷光泽 (%)	88.6	88.5	89.5	89.3	90.7	90.9	84.2	83.5	83.2	83.6
DIN 75° 印刷光泽 (%)	48.4	46.6	49.5	47.1	49.9	48.8	36.4	29.5	37.6	37.1
DIN 45° 印刷光泽 (%)							21.4	16.4	22.4	22.4
蹭脏 Skinnex 800										
15 sec	0.66	0.71	0.97	0.95	1.15	1.33	0.65	0.64	0.63	0.94
30 sec	0.27	0.36	0.43	0.49	0.54	0.62	0.23	0.22	0.25	0.20
60 sec	0.05	0.05	0.12	0.18	0.11	0.15	0.03	0.03	0.03	0.06
120 sec	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.0	0.02

[0105]

	对比实施例		Mill 6	
	WS	fs	WS	
分析 R&D				
原纸				
涂料纸 (g/m <sup>2</sup> )	117.5		116.1	
厚度(μm)	86		100	
粗糙度 PPS (μm)	0.74	0.78	0.73	0.69
Tappi 75° 光泽 (%)	75.2	73.0	69.5	70.8
DIN 75° 光泽 (%)	53.9	48.5	49	49.9
DIN 45° 光泽 (%)	19.2	15.7	12.6	14.1
Tappi 75° 印刷光泽 (%)	81.5	81	85.3	83.6
DIN 75° 印刷光泽 (%)	40.1	39.9		
DIN 45° 印刷光泽 (%)	22.9	21.2		
蹭脏 Skinnex 800				
15 sec	0.82	0.67	0.5	0.56
30 sec	0.44	0.38	0.14	0.18
60 sec	0.13	0.1	0.01	0.01
120 sec	0.02	0.01	0	0

[0106] WS 表示纸的反面, FS 表示实施例的纸的正面。NA 指该值未测量。

[0107] 为了比较所有的实验, 使用具有约 115g/m<sup>2</sup> 纸重的纸。然而, 本发明的范围不限于该重量。从所得纸的 μm 厚度可见, 在对比实施例和本发明的其它实施例之间存在明显差异, 该差异在于相同纸重的本发明的纸厚于对比实施例。因此, 这还反映在以 cm<sup>3</sup>/g 表示的体积上, 其与松密度成反比并且表示松厚度。本发明的实施例的体积通常大于对比实施例的体积, 因此其松厚度高于现有技术状态。

[0108] 当观察以 μm PPS (Packer 印刷表面值) 表示的粗糙度时, 几乎所有实施例均处于目标值以内, 即 PPS 应该小于 1 μm。

[0109] 尽管对于所有实施例几乎都不进行研光, 但光泽值还是能够满足, 其中目标值被定义为 TAPPI75Deg 大于 75% 和 DIN75Deg 大于 45%。通常光泽优于对比实施例。光泽度的测量采用以下光泽分析仪: Lehman 型号 LGDL-05.3/LTML-01。

[0110] 最打动人的是优越的墨蹭脏性能, 其采用标准墨型 Skinnex 800 (用来例如测量蹭脏性能的 Pmefbau 可印刷性测试设备) 来测量。通常持续 30 秒的时间, 目标为具有低于 0.30 的蹭脏值。显然, 这不是列于表 5 的某些实施例的情况, 原因在于不同的粘合剂 (胶乳) 含量。粘合剂含量可用来调节墨的蹭脏性能。表层中粘合剂越多, 表面就具有越低的非极性, 尽管只要能用本文提供的方法测量孔隙率就基本上是相同的。然而, 如果表面变得极性过大, 通常非极性胶印墨不再能进入孔隙, 从而导致更大的蹭脏值。

[0111] 由于通常额外地在胶乳分散体存在用来稳定这些分散体的表面活性剂, 上述致使表面极性更大的效果至少部分地也会由这些表面活性剂引起。

[0112] 表面极性和胶乳粘合剂含量之间的关系示于图 6 中, 并且明显可见胶乳粘合剂含量越高, 则表面能的极性部分就越高。已经发现这两个量之间的线性关系。相应地, 表面

能的极性部分越高,则非极性胶印墨就越难进入孔隙。图6的数据是用Fibrodat分析仪(Fibrodat分析仪:瑞典Fibro System AB的型号Data 1100)来测量的。

[0113] 通常所有实施例均显示出良好的印刷性能,即良好的抗起毛、低滋墨、低磨光等。

[0114] 为了支持该发现,对于矿物油(图7)基墨和生物墨油基墨(图8)的粘性测量结果额外地示于图7和图8中。粘性测量就是测量当墨被逐渐吸收到纸张涂料中时,作为 $f$ (时间)的三种墨力的最终总和,这三种墨力是进料辊上的墨粘附力、墨的内聚力和墨在纸张上的粘附力。粘附力和内聚力明显与表面能和粘度性质相关。墨组分为颜料+树脂和油载体体系,包括矿物油(=相对非极性)和生物油(=相对极性)。采用两种典型墨进行测试,一种仅使用矿物油作为载体(图7)并且另一种仅使用生物油(图8)作为载体。图中可见在试验4和试验5(较少粘合剂Acronal 360SD=相对极性)对试验1、试验2、试验3(更多粘合剂)的系列(图7b和图8b)的一面纸上和在造纸厂2和造纸厂3(较少粘合剂)对造纸厂1(较多粘合剂)的另一系列(图7a和图8a)的另一面纸上之间存在性能差异:具有较多粘合剂的图形总是明显“慢”于具有较少粘合剂的图形,对于生物油该差异甚至明显更大。粘性测量采用以下粘性设备:墨/表面相互作用测试机,Segan Ltd.。

[0115] 在涂料中胶乳越多,则表面能的极性成分就越高。

[0116] 为了比较,图9示出实施例、对比实施例和具有胶料层和第三层的衬底的压汞孔隙率测量结果。孔隙率的压汞法测量不同于上述压液氮法测量,因为尤其是在所测量的孔隙直径小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内施加更大的压力。相应地,在该区域内纸张被施加更大的压力,其结果不同于采用液氮测量获得的结果。然而,从图9可见,未涂覆衬底的孔隙率特征基本上不同于涂料纸的特征。此外,对比实施例17清楚显示出低于 $0.1\mu\text{m}$ 的累积孔隙度,其基本上低于实施例28(造纸厂1)、13(造纸厂2)、30(造纸厂3)、14(试验1)、15(试验2)、16(试验3)、29(试验4)和25(试验5)的值。当采用作为参照的压汞测量来表征本发明的纸时,其可表征为孔尺寸最高 $100\text{nm}$ 的累积孔隙率大于 $30\mu\text{l/g}$ (纸)的纸张,或甚至表征为孔尺寸最高 $100\text{nm}$ 的累积孔隙率大于 $40\mu\text{l/g}$ (纸)的纸张,这是采用压汞法测量的。从图9也清楚可见,粘合剂的存在在测量上基本不改变该小孔区域中的孔隙率特征。这可见于,附图标记15所表示的含有10份DPP 3710同时含有15份粘合剂的实施例试验3与附图标记13、30和24分别所表示的含有10份DPP 3710同时含有11-12份粘合剂的造纸厂2、造纸厂3或试验4的比较。测量压汞孔隙率使用压汞孔隙率分析仪:Quecksilberporosimeter MicromeriticsAutoPore IV 9500。

[0117] 附图标记列表

[0118] 1 表层

[0119] 2 第二层

[0120] 3 第三层

[0121] 4 胶料层

[0122] 5 衬底

[0123] 6 印刷纸/衬底的第一面

[0124] 7Setacarb HG

[0125] 9CC75(Cover Carb)

[0126] 12Amazon

- [0127] 13 造纸厂 2
- [0128] 14 试验 1
- [0129] 15 试验 3
- [0130] 16 试验 2
- [0131] 17 对比实施例
- [0132] 18 造纸厂 1(粘性矿物墨油)
- [0133] 19 造纸厂 2(粘性矿物墨油)
- [0134] 20 造纸厂 3(粘性矿物墨油)
- [0135] 21 试验 1(粘性矿物墨油)
- [0136] 22 试验 2(粘性矿物墨油)
- [0137] 23 试验 3(粘性矿物墨油)
- [0138] 24 试验 4(粘性矿物墨油)
- [0139] 25 试验 5(粘性矿物墨油)
- [0140] 26 仅具有胶料层和第三层的衬底
- [0141] 27 试验 5
- [0142] 28 造纸厂 1
- [0143] 29 试验 4
- [0144] 30 造纸厂 3

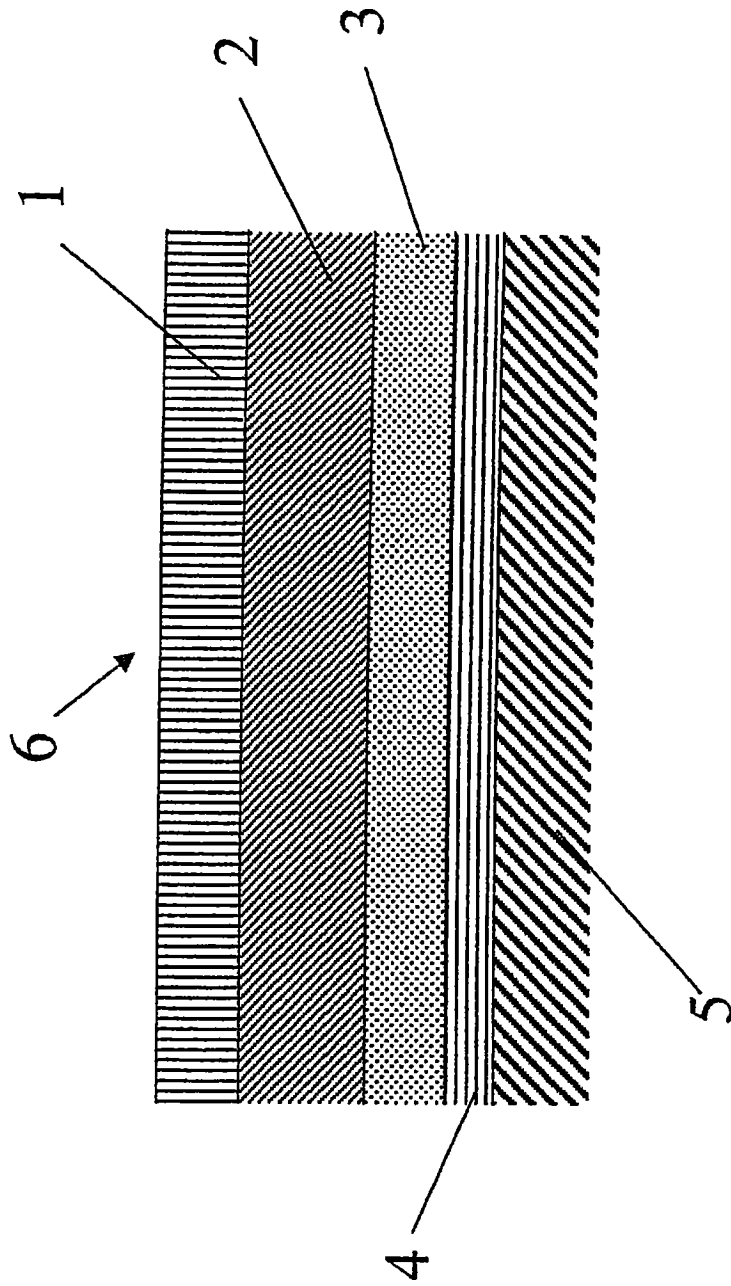


图1

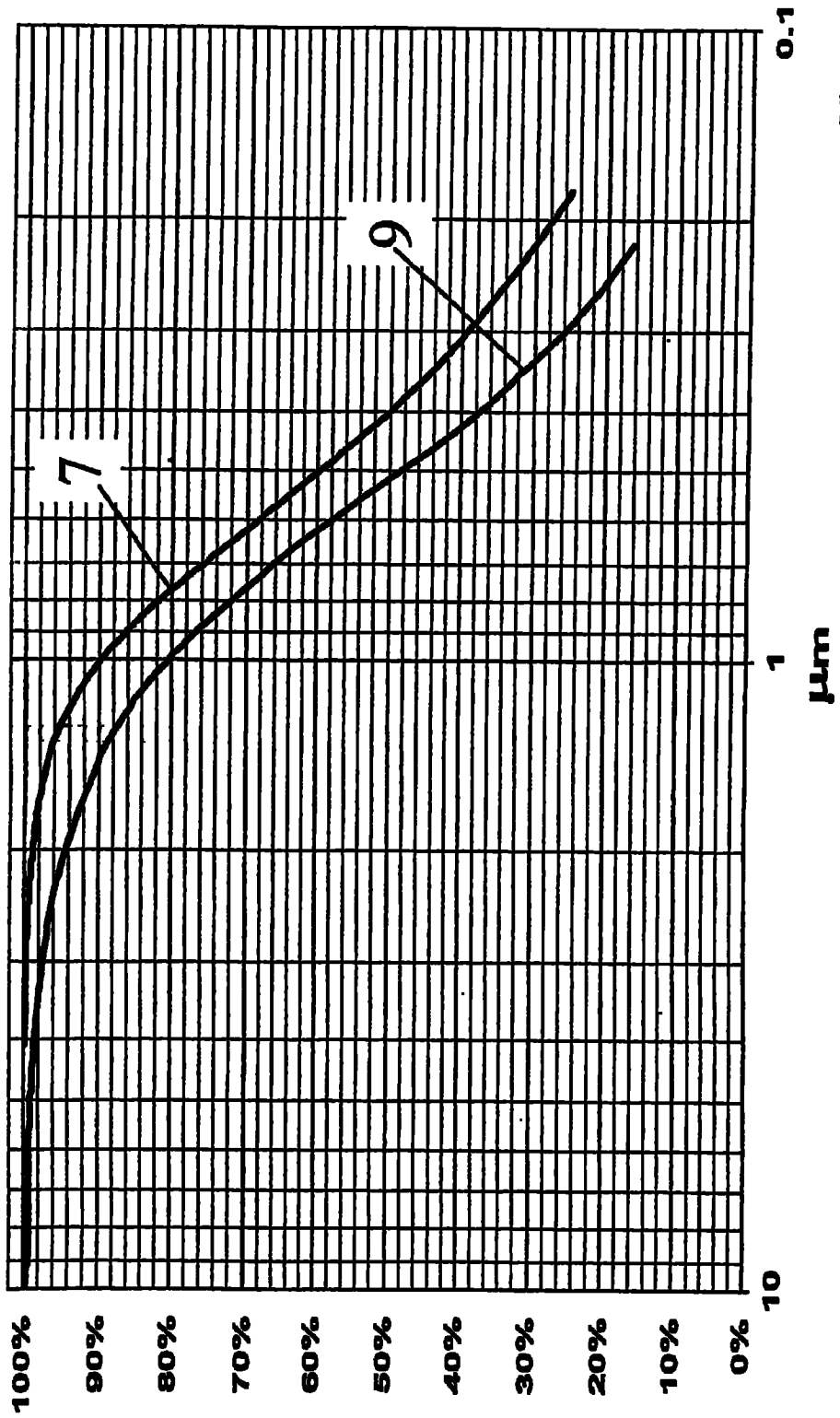


图2

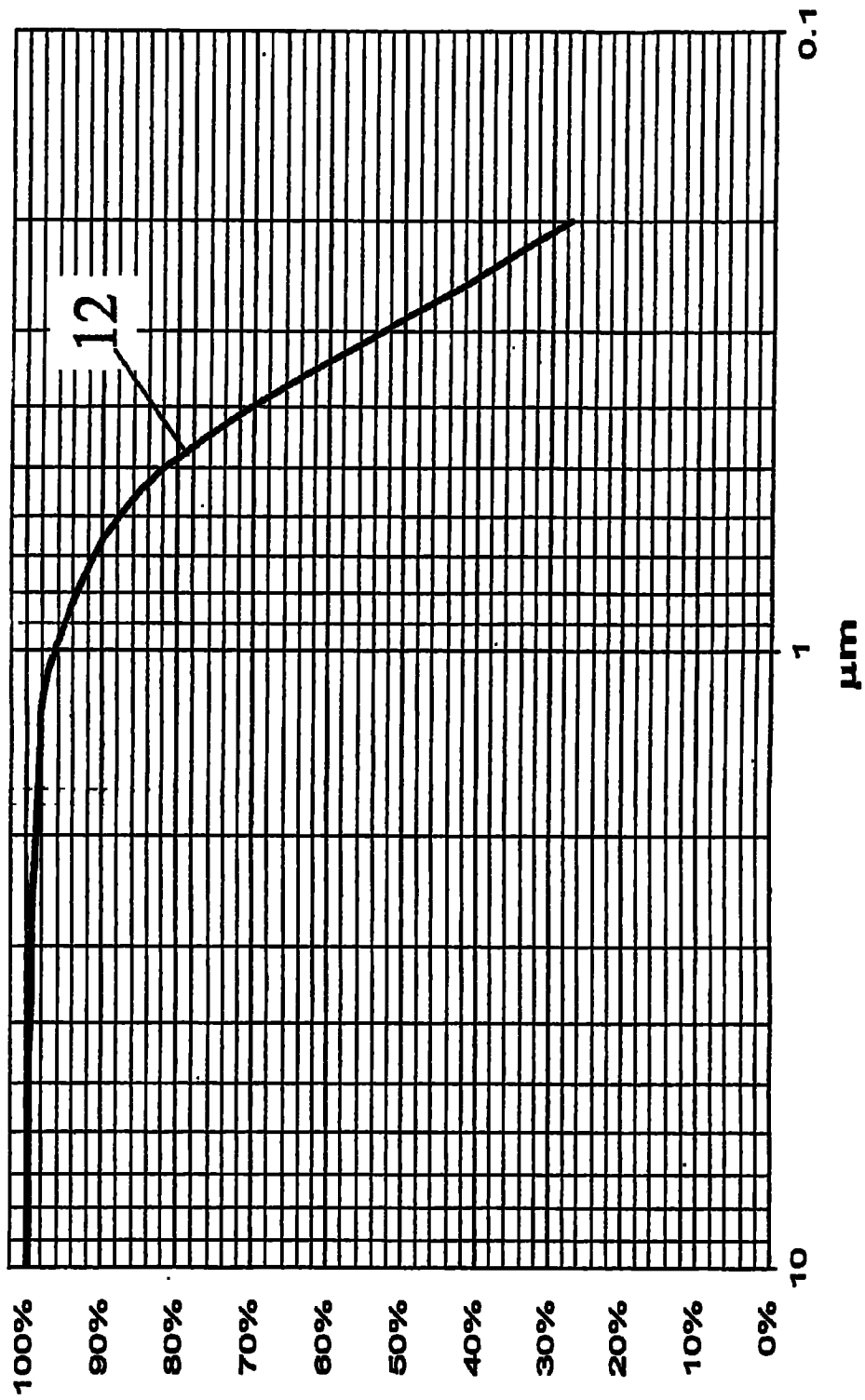


图3a



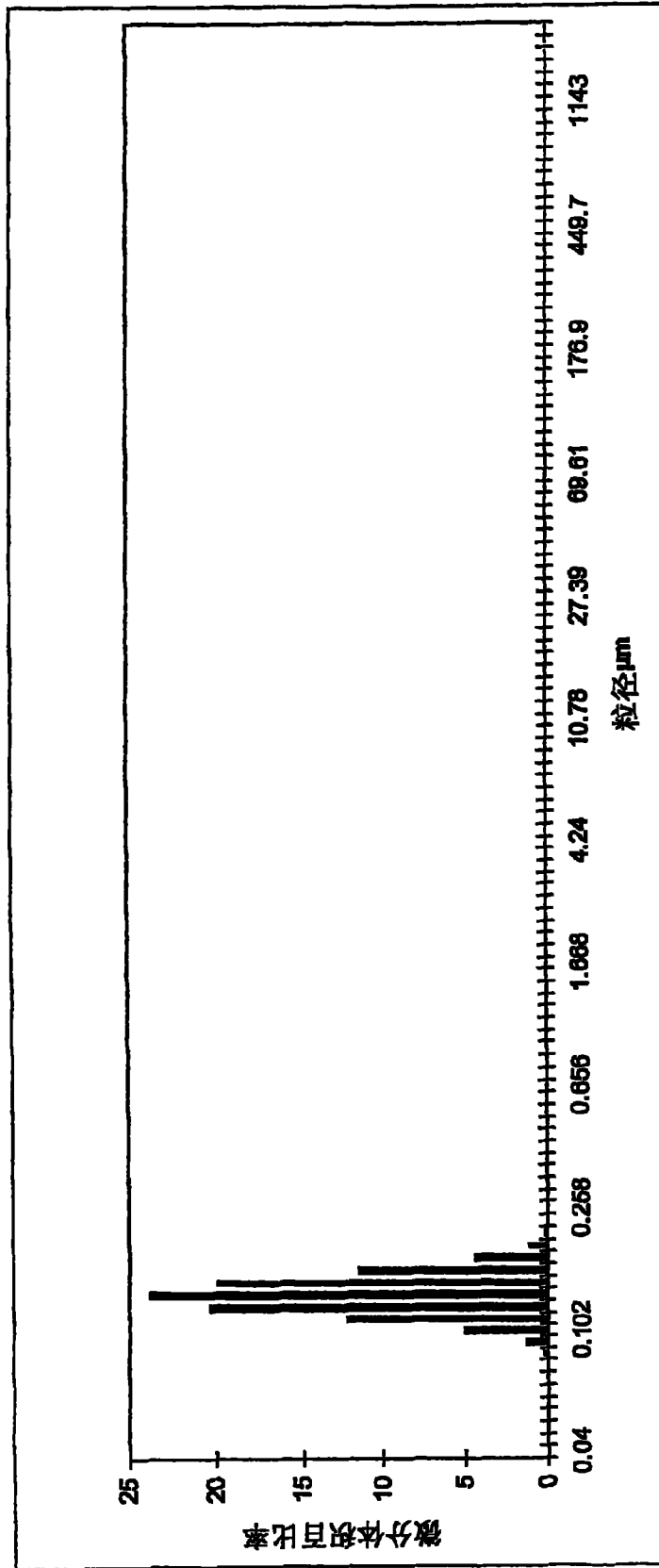


图3b

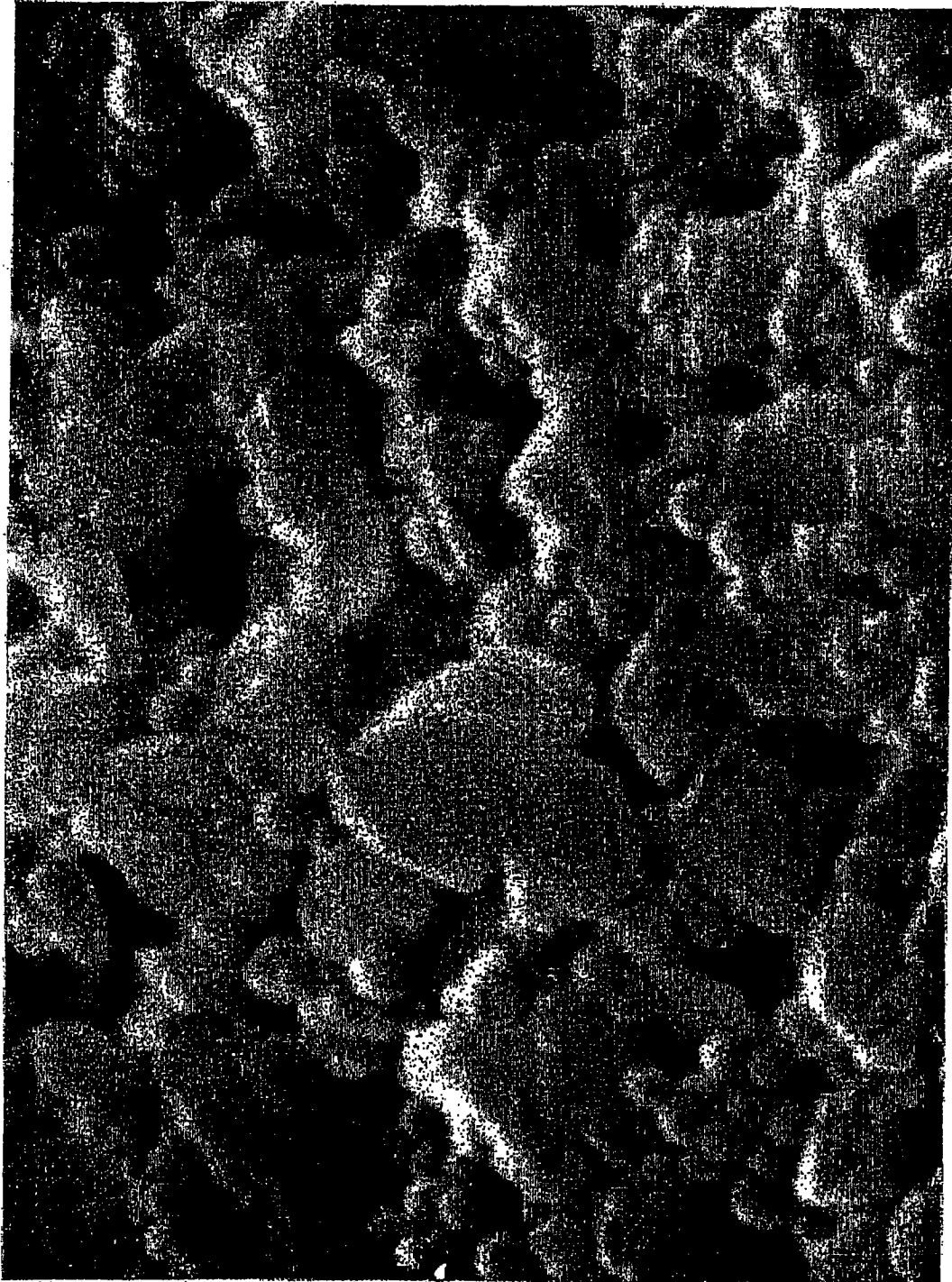


图4a

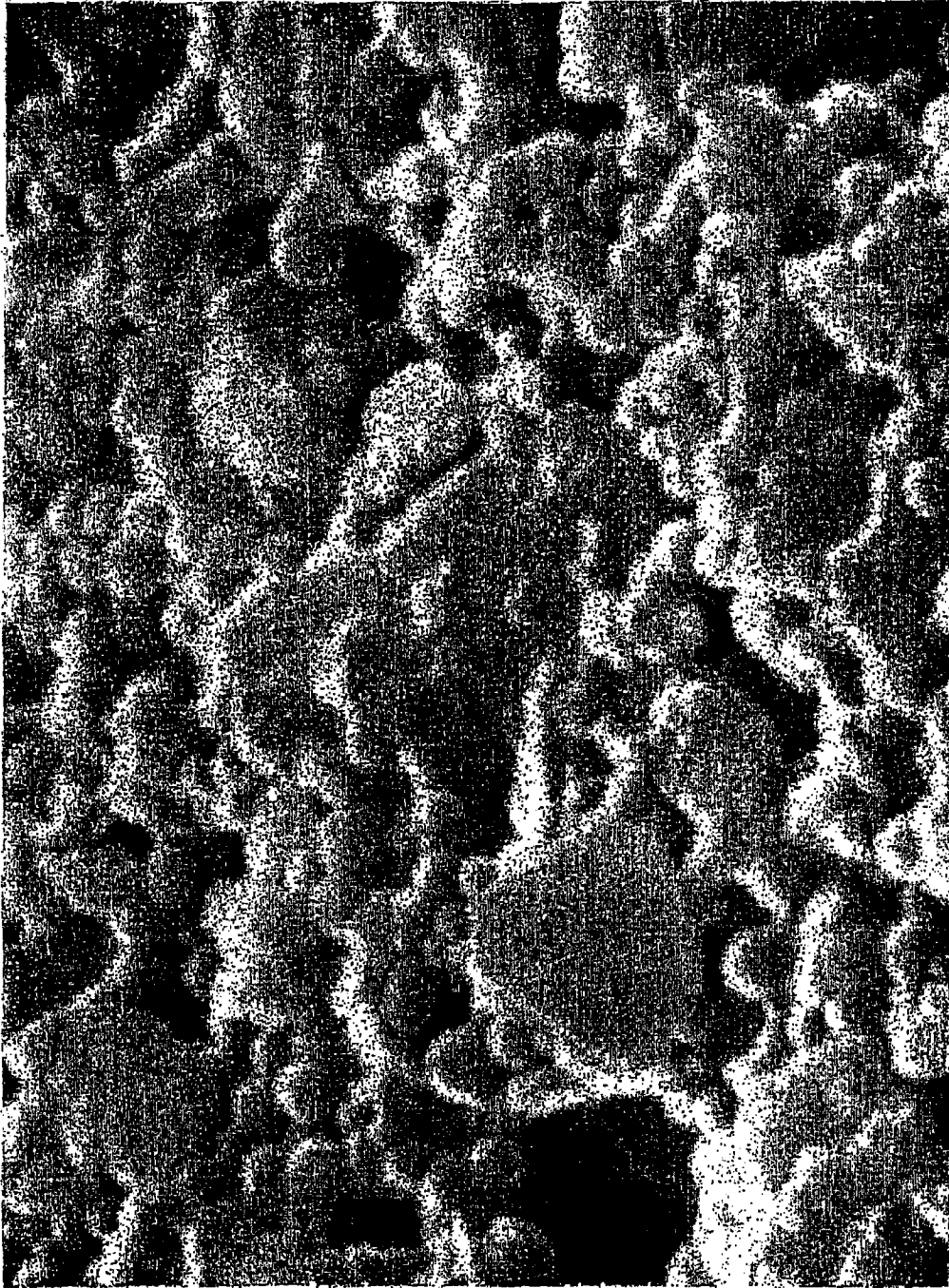


图4b

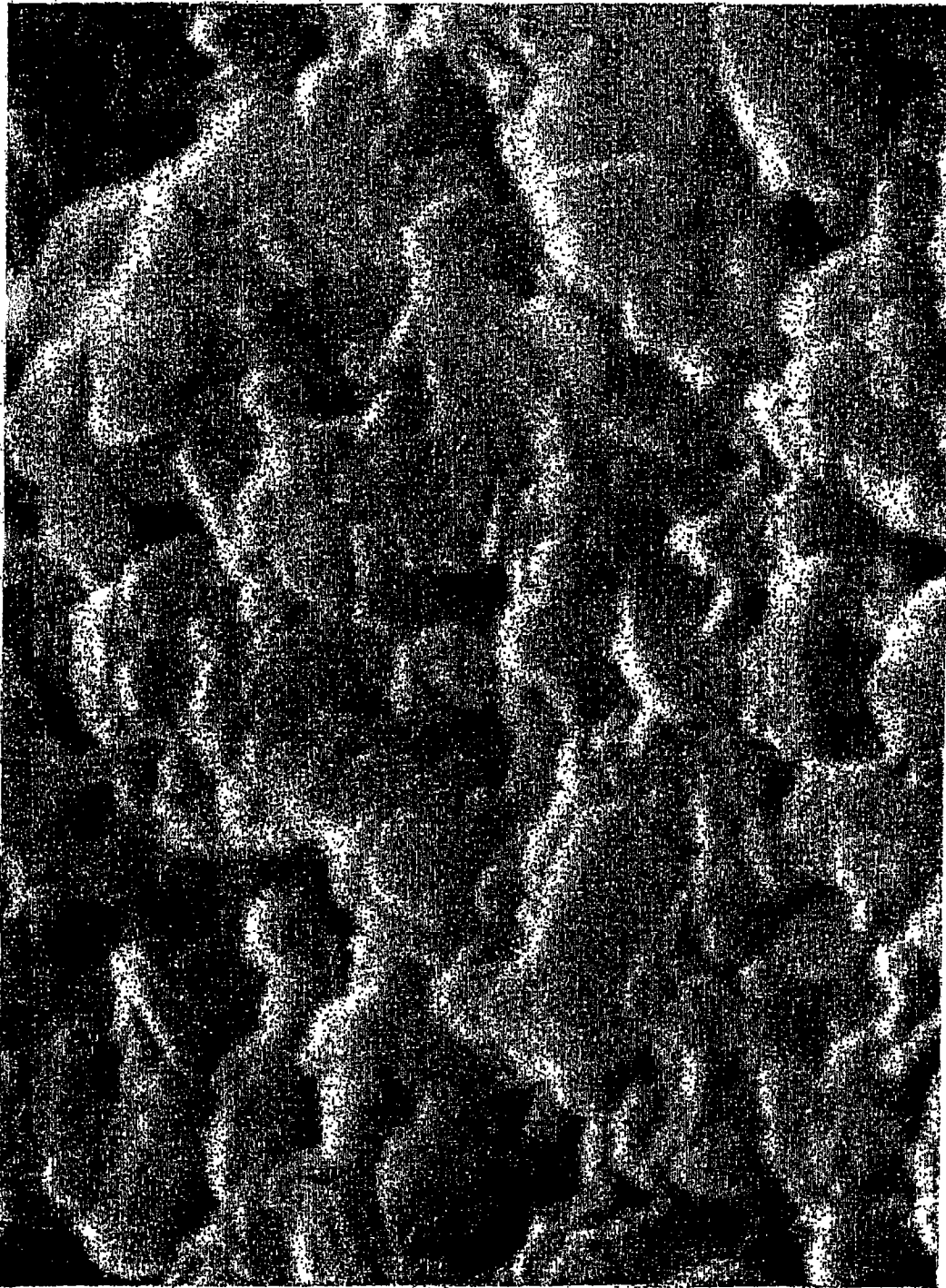


图4c

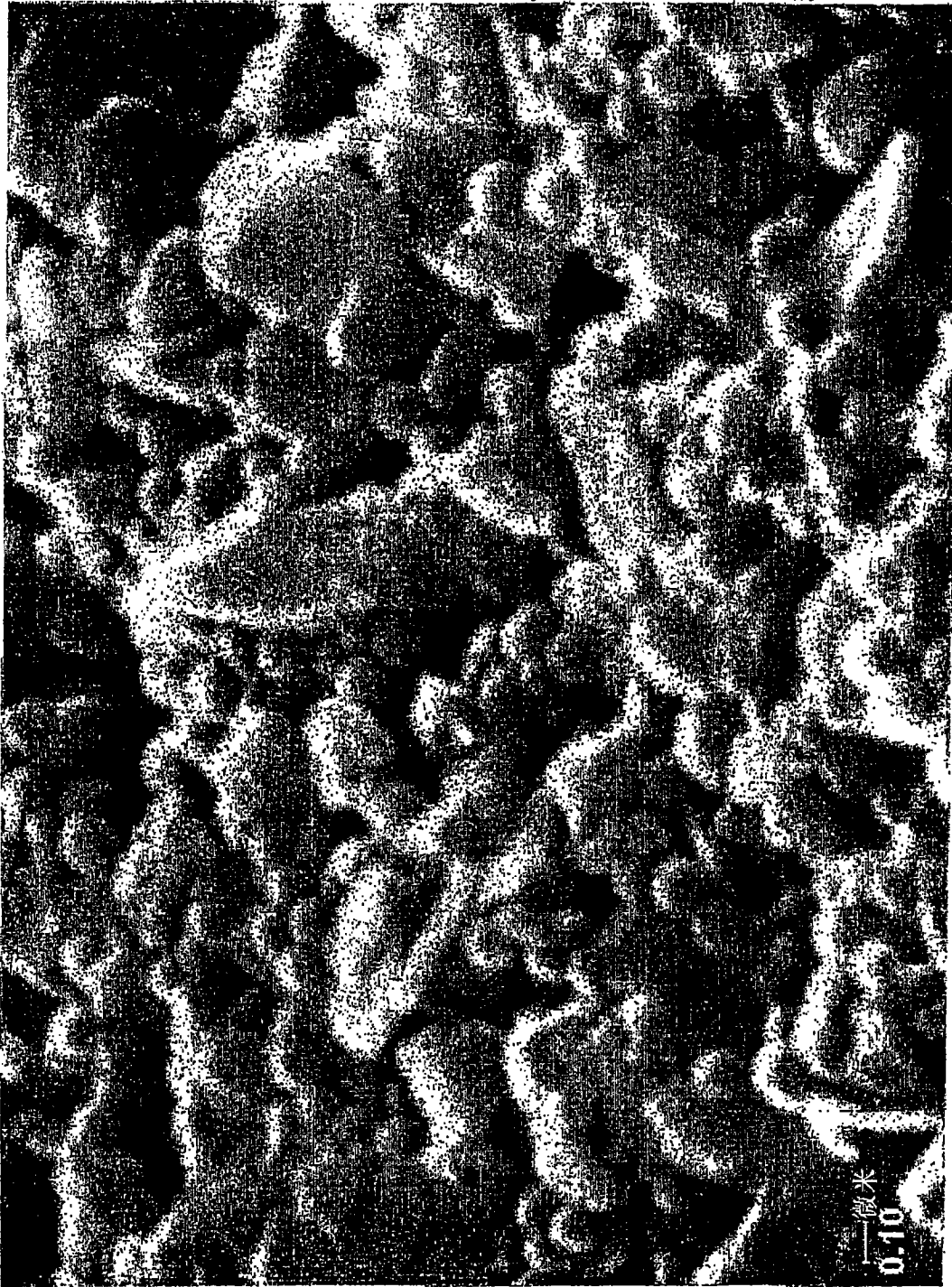


图4d

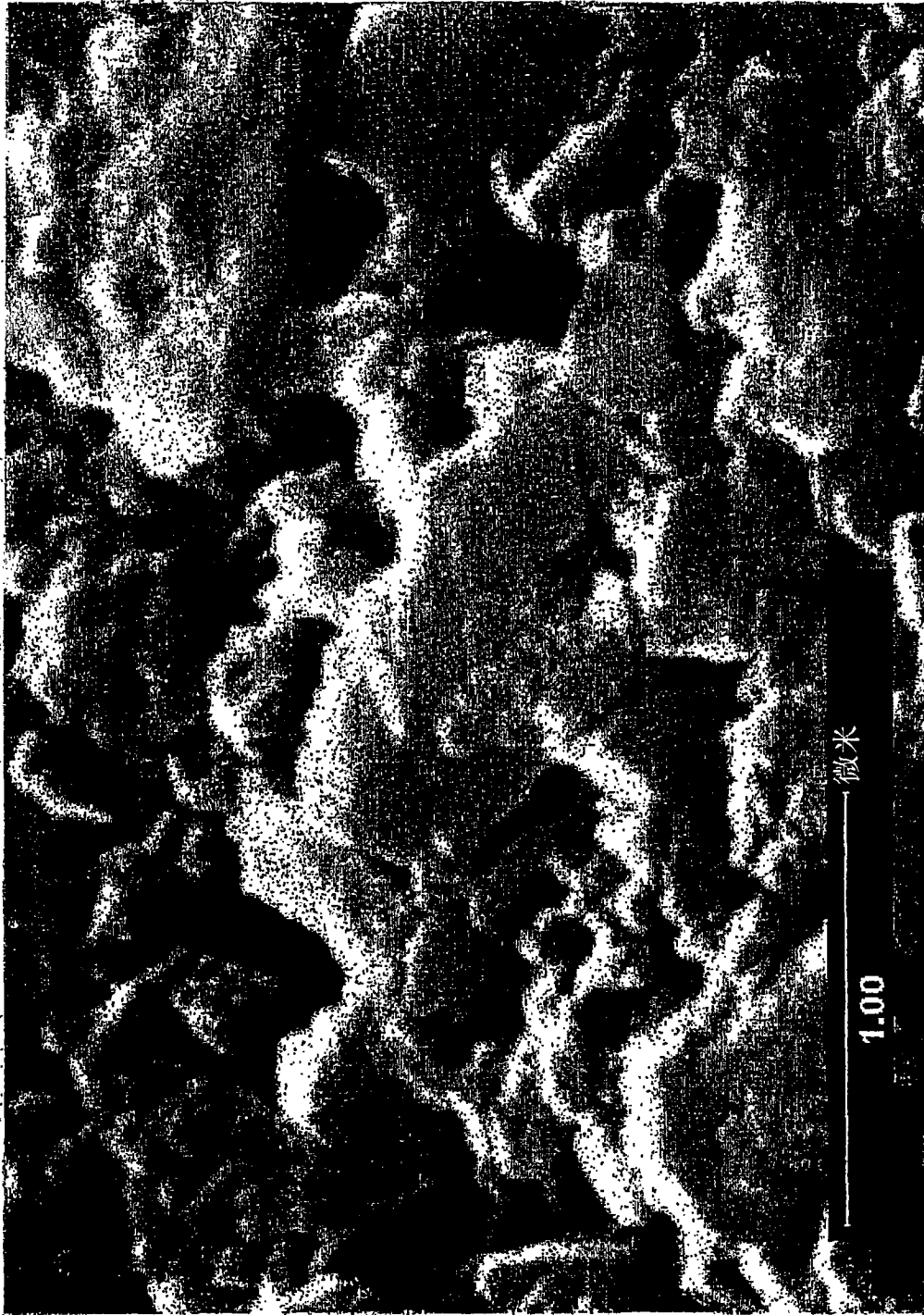


图4e

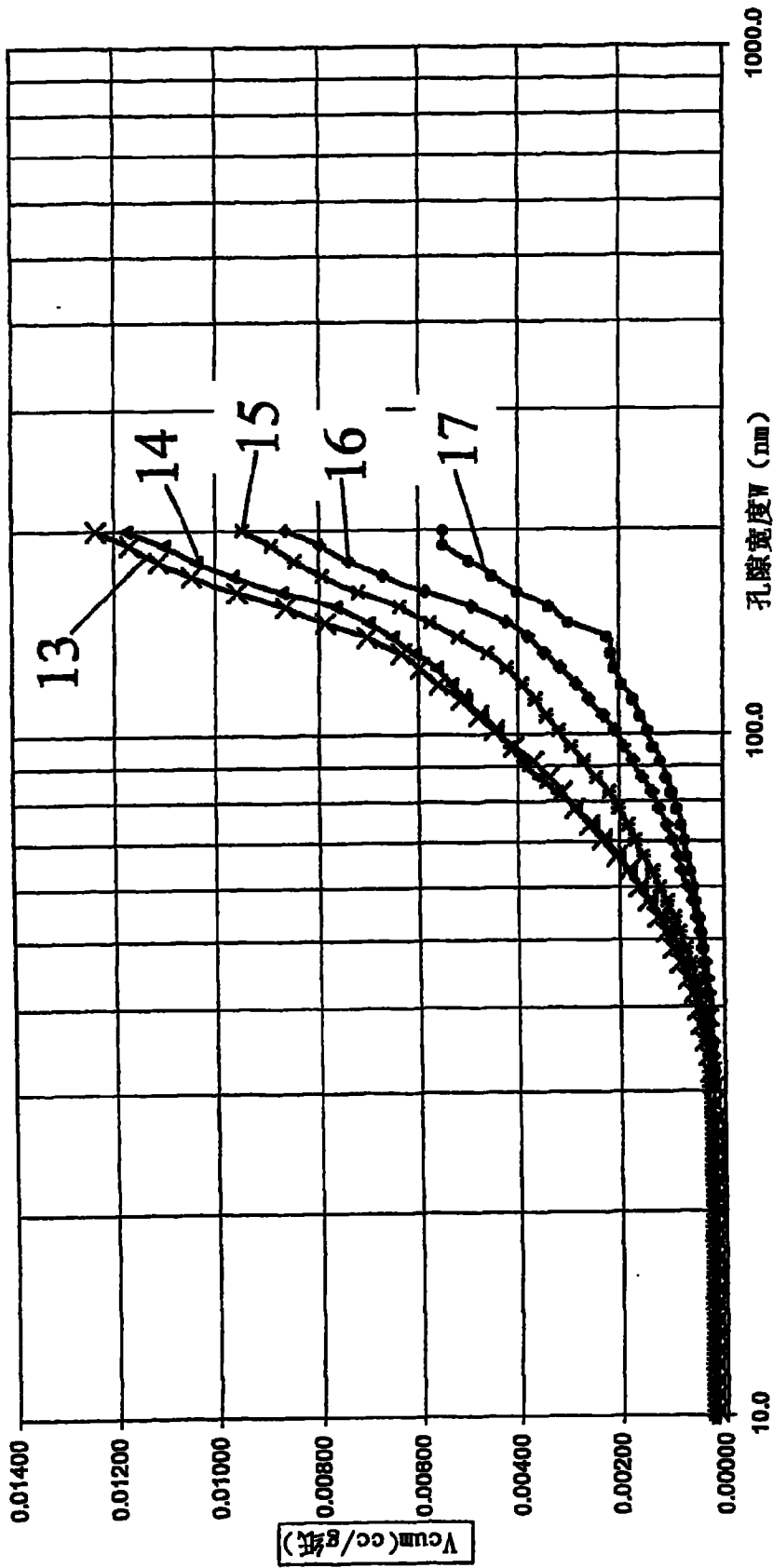


图5

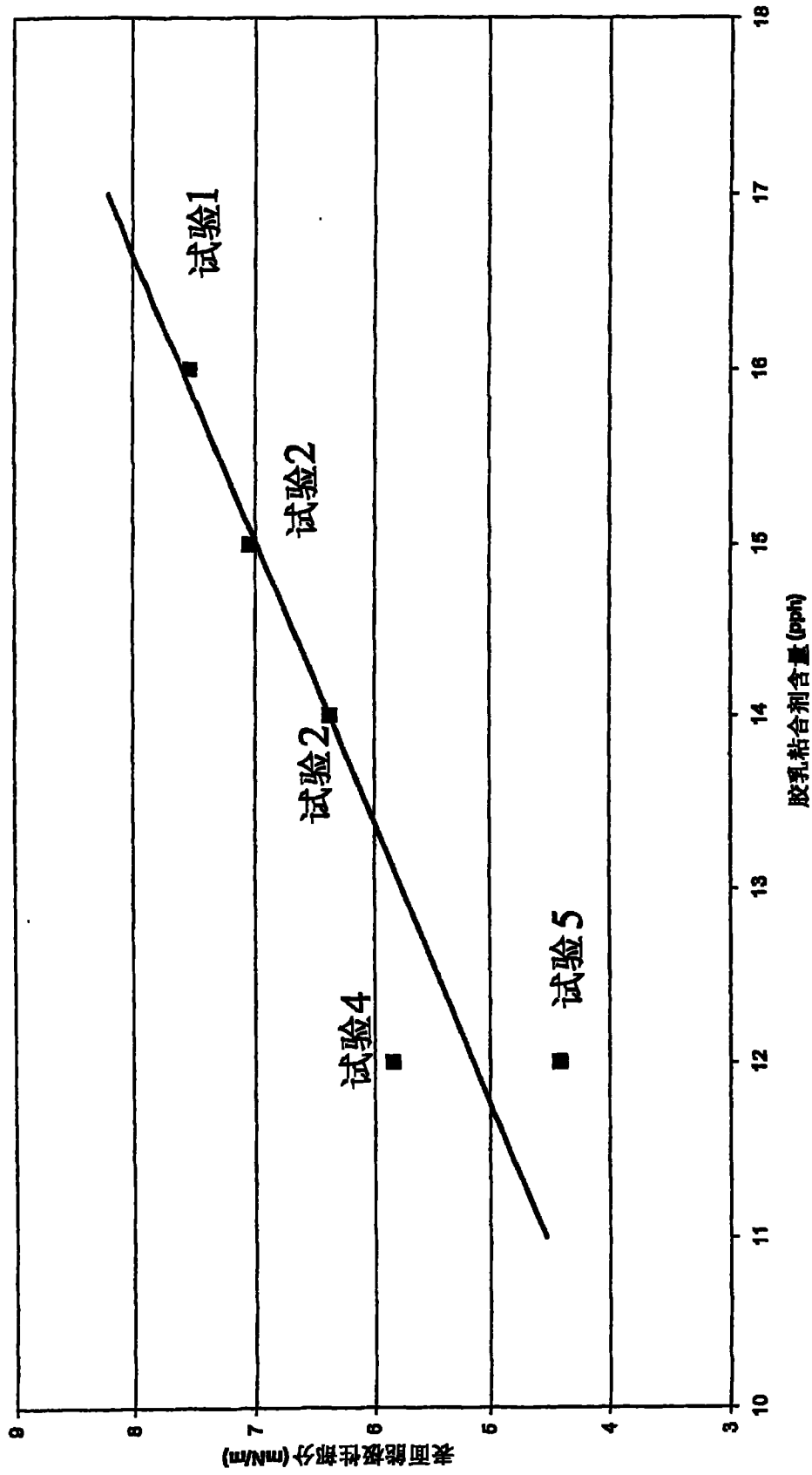


图6



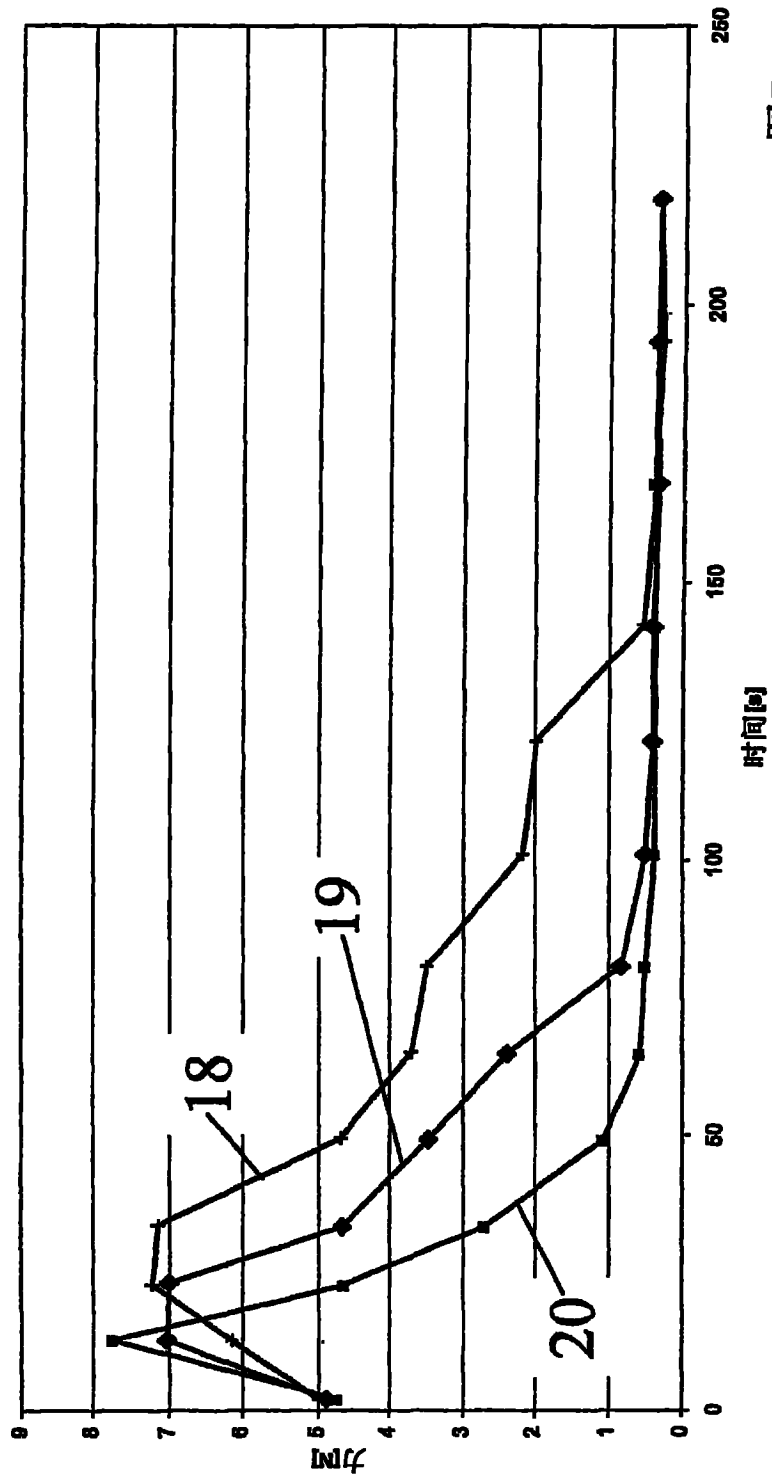


图7a

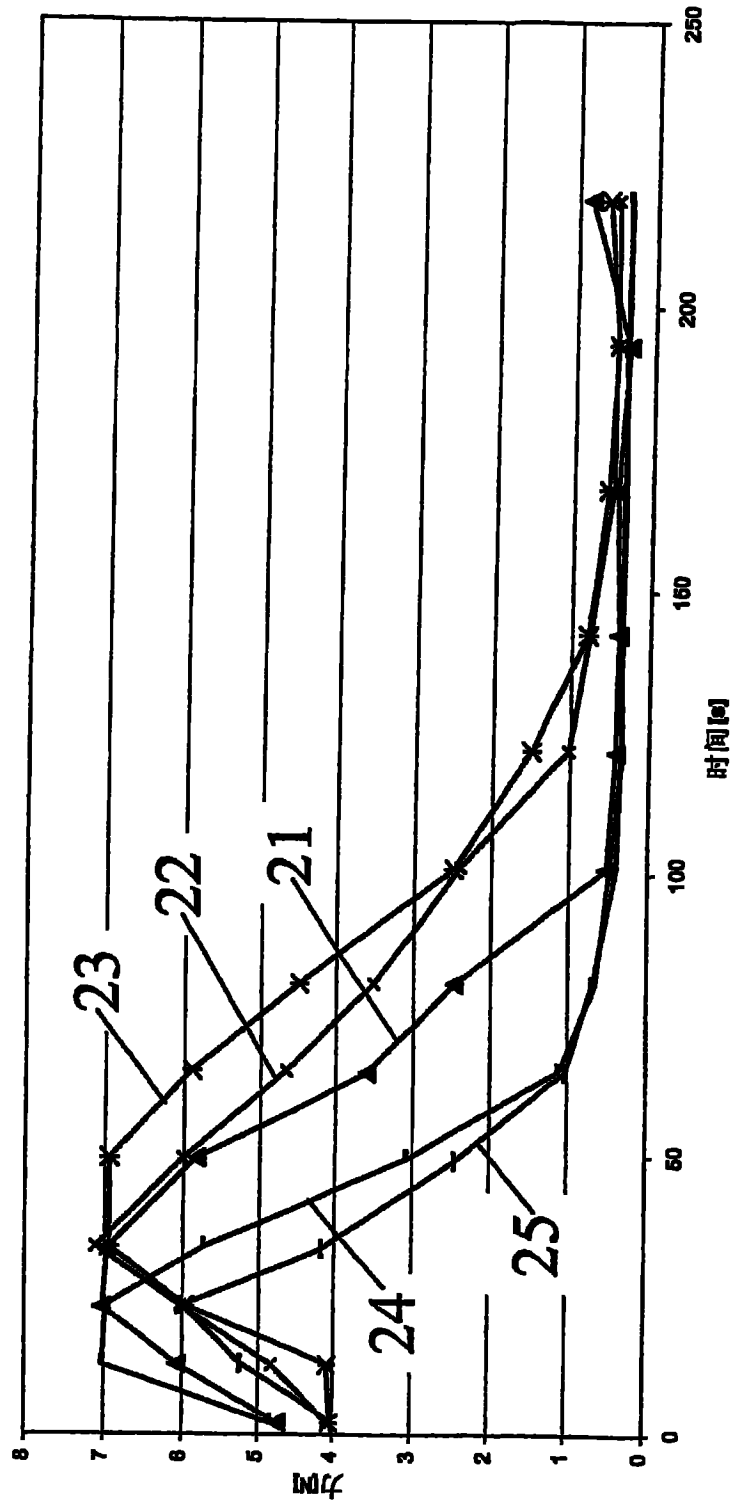


图7b

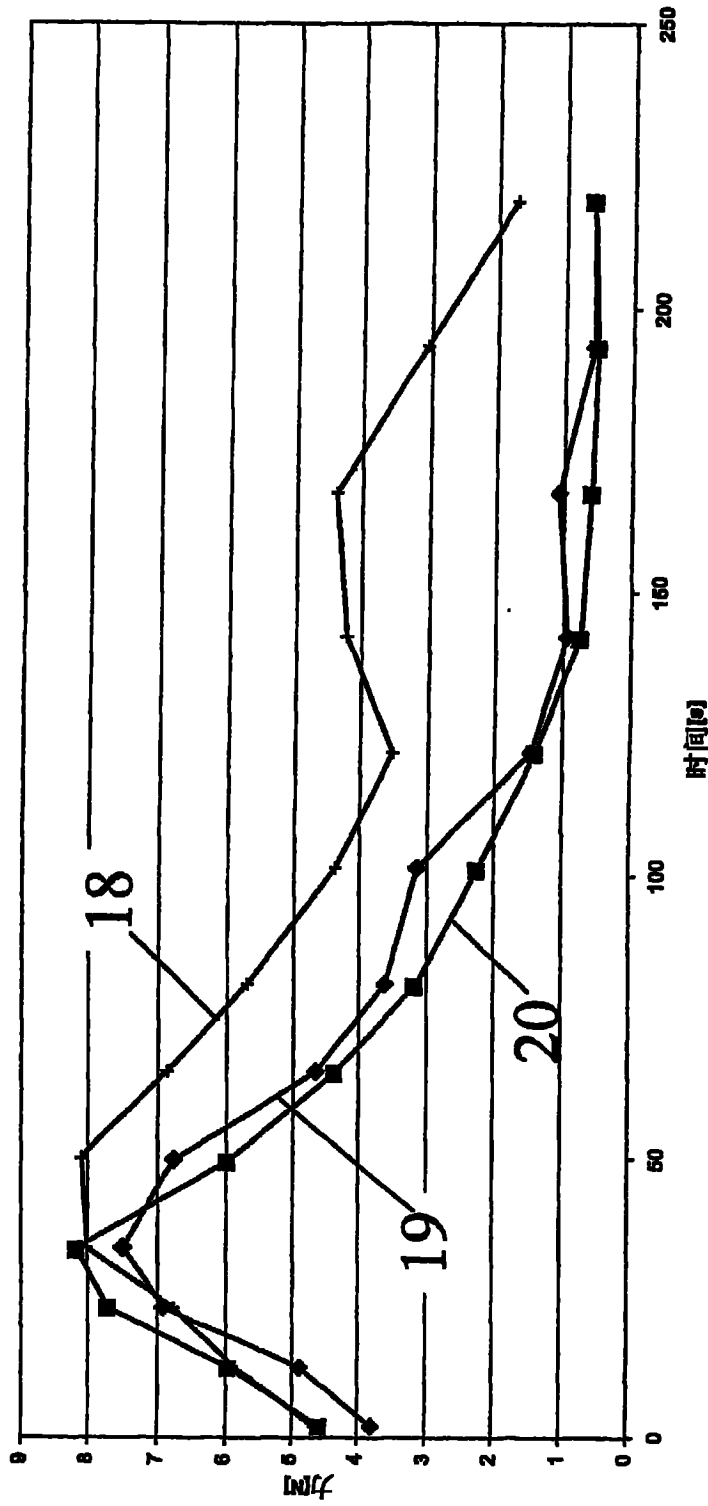


图 8a

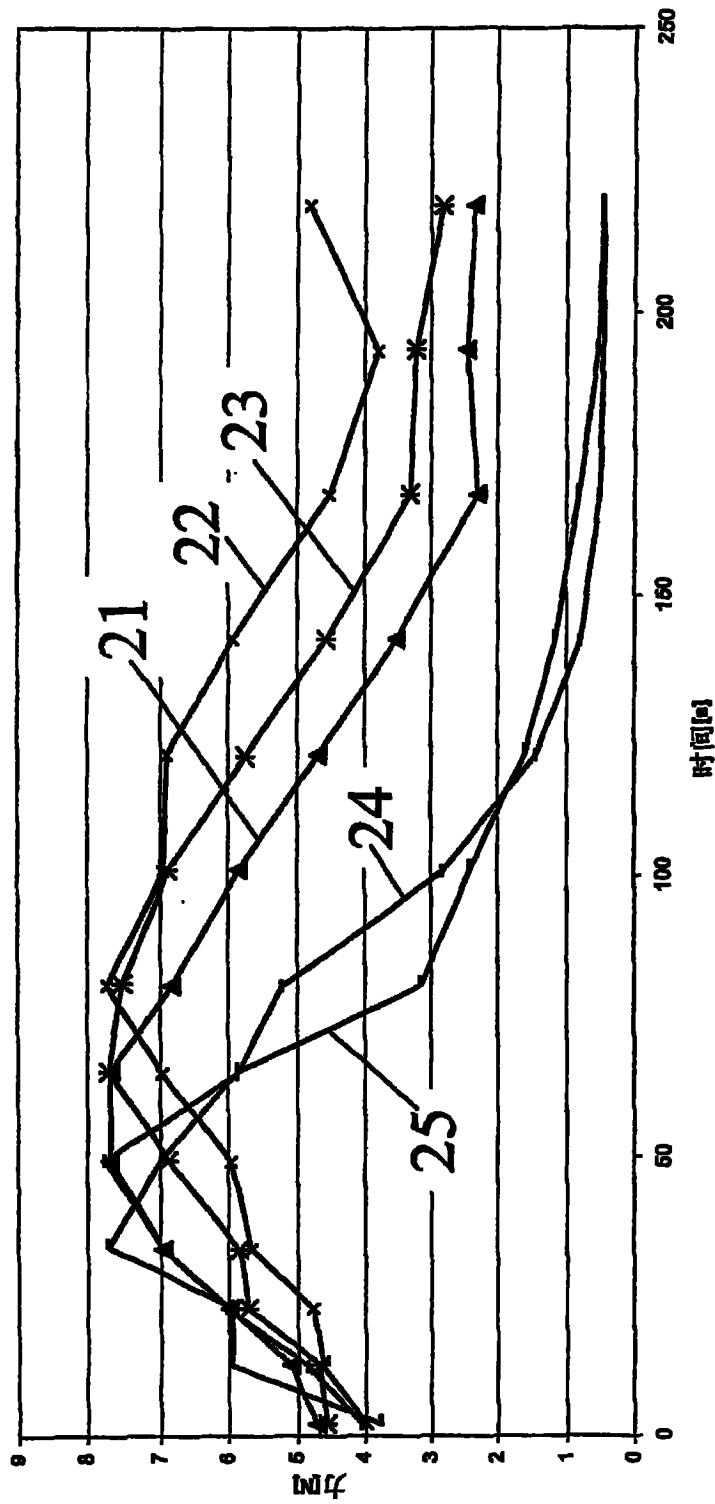


图8b

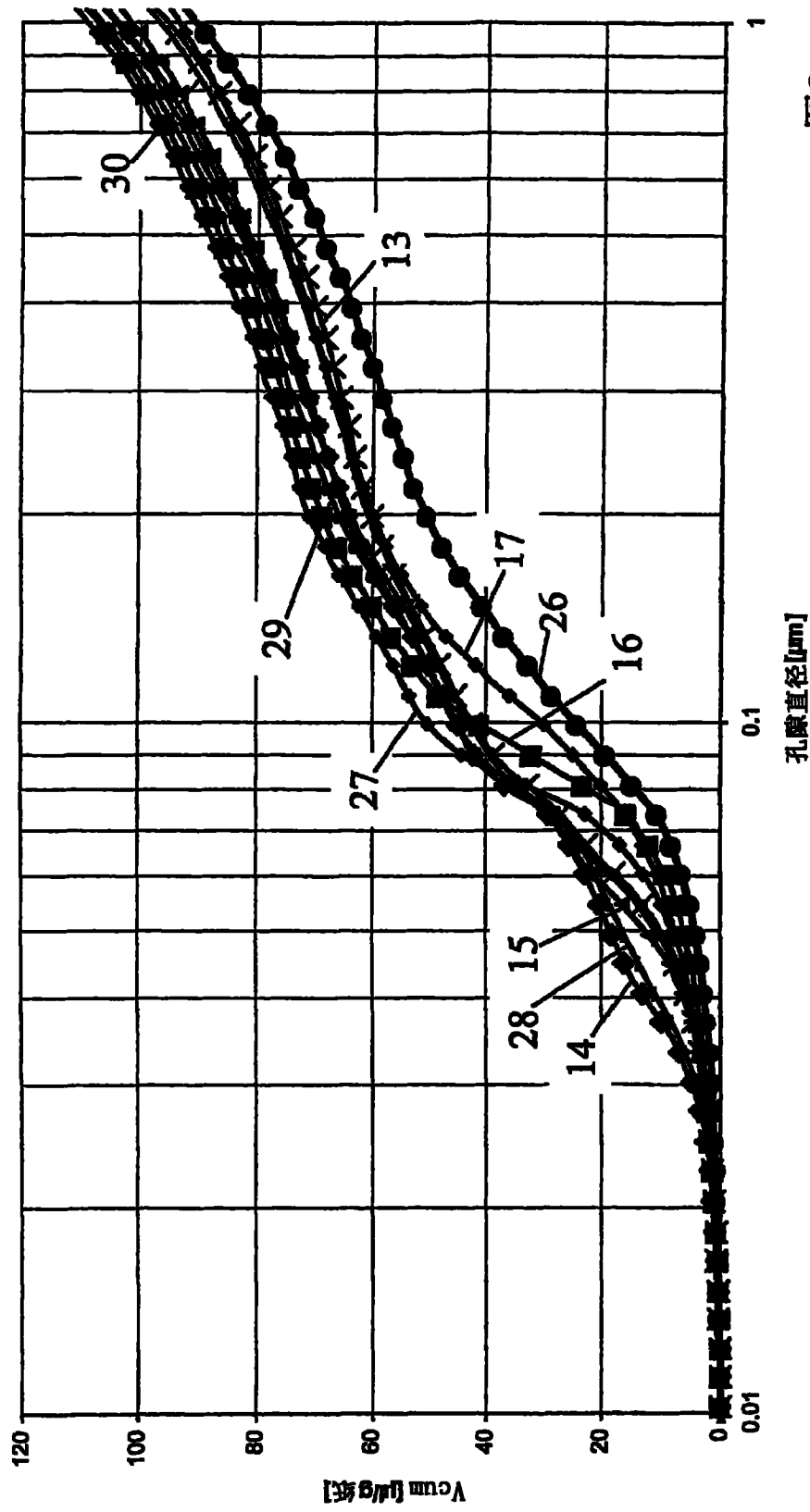


图9