



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103835182 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201410015580. 1

D21H 27/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 03

D21H 19/82 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/041, 932 2008. 04. 03 US

(62) 分案原申请数据

200980120899. 8 2009. 04. 03

(71) 申请人 英文蒂亚有限责任公司

地址 瑞典斯德哥尔摩

(72) 发明人 米凯尔·安克福斯

汤姆·林德斯特罗姆

米罗斯拉夫·霍克 宋海农

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

D21H 19/10 (2006. 01)

D21H 19/54 (2006. 01)

D21H 21/16 (2006. 01)

D21H 21/18 (2006. 01)

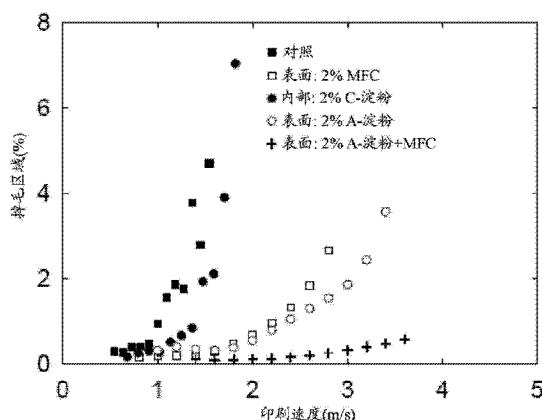
权利要求书1页 说明书10页 附图13页

(54) 发明名称

印刷用纸的涂布用组合物

(57) 摘要

本发明涉及印刷用纸的涂布用组合物及其用途，所述组合物包含微纤化纤维素(MFC)和一种或多种多糖水胶体。另外本发明涉及涂布纸及其用途，所述涂布纸包含一种或多种多糖水胶体第一层和MFC第二层。本发明还公开了用于减少纸张掉毛和/或掉粉的方法。



1. 一种印刷用纸的涂布用组合物, 所述组合物包含 25~90% 重量的微纤化纤维素(MFC), 余量包括多糖水胶体。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述多糖水胶体是淀粉。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述淀粉选自以下淀粉: 天然淀粉、阴离子淀粉、阳离子淀粉、过氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉、氧化淀粉、水解淀粉、糊精化淀粉、羟乙基化淀粉和乙酰化淀粉。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的组合物, 其中所述多糖水胶体选自以下物质: 槐树豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、阿拉伯树胶、印度胶、果胶、黄蓍树胶、藻酸盐、纤维素胶、瓜耳胶、琼脂胶、角叉菜聚糖和罗望子胶。
5. 一种用权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的组合物涂布的纸。
6. 一种涂布纸, 其包含:
  - (a) 第一层, 为一种或多种多糖水胶体
  - (b) 第二层, 为 MFC。
7. 根据权利要求 6 所述的涂布纸, 其中层内的所述一种或多种多糖水胶体选自以下淀粉: 天然淀粉、阴离子淀粉、阳离子淀粉、过氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉、氧化淀粉、水解淀粉、糊精化淀粉、羟乙基化淀粉和乙酰化淀粉。
8. 根据权利要求 6 所述的涂布纸, 其中所述多糖水胶体选自以下物质: 槐树豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、阿拉伯树胶、印度胶、果胶、黄蓍树胶、藻酸盐、纤维素胶、瓜耳胶、琼脂胶、角叉菜聚糖和罗望子胶。
9. 根据权利要求 6 所述的涂布纸, 其中 (b) 中 MFC 量的范围是每平方米纸张 0.1 ~ 60g。
10. 根据权利要求 9 所述的涂布纸, 其中 (b) 中 MFC 量的范围是每平方米纸张 0.5 ~ 40g。
11. 根据权利要求 10 所述的涂布纸, 其中 (b) 中 MFC 量的范围是每平方米纸张 1 ~ 30g。
12. 根据权利要求 11 所述的涂布纸, 其中 (b) 中 MFC 量的范围是每平方米纸张 3 ~ 20g。
13. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述组合物的用途, 为用于在纸张上提供阻挡层。
14. 权利要求 6 ~ 12 中任一项所述的纸的用途, 用作阻挡层。
15. 一种减少纸张掉毛和 / 或掉粉的方法, 所述方法包括用权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的组合物对纸进行涂布。

## 印刷用纸的涂布用组合物

[0001] 本分案申请是对应于国际申请日为 2009 年 4 月 3 日对国际申请号为 PCT/SE2009/050355 的进入中国国家阶段的申请号为 200980120899.8 的发明名称为“印刷用纸的涂布用组合物”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种组合物，该组合物可以减少印刷过程中印刷用纸的掉毛(linting) 和掉粉(dusting) 趋势。另外，本发明涉及包含所述组合物的涂布纸及其用途。

### 背景技术

[0003] 掉毛和掉粉是用来定义如下趋势的术语：所述趋势为纸表面脱落不牢固的且弱连接的颗粒以及所述颗粒在胶印过程中聚集在橡皮布(blanket) 上的趋势。

[0004] 掉毛是纤维、纤维片段、木射线细胞或导管分子(vessel element) 的脱离现象，其与纸浆和纸的性能均有关且还与印刷条件有关。掉粉是损失未牢固粘附在纸表面的填料或其他细微材料的结果。当在印刷过程中移动时，掉毛材料和掉粉材料将轻易地聚集在印刷橡皮布上，尤其在第一个印刷单元中(当使用多个印刷单元时)。

[0005] 掉毛的原理还未完全已知且解决涉及掉毛的问题可能是个困难的过程。掉毛的原理一般可以归因于纸表面上的纤维间的结合强度。也就是说，当外力超过支撑纸张(sheet) 在一起的力时毛和粉将从纸表面脱离。

[0006] 起毛(picking) 是涉及纸张的印刷适应性的另一方面。起毛指的是纤维或小纤维簇的抽出。在极端的情况下起毛会引起纸张脱层(delamination)，从而从纸表面上拉起大的均匀的表面。当油墨的纸面剥离抗性(split resistance) 以及由此垂直于纸表面的应力超过压区出口处的纸表面的局部强度时会发生起毛。起毛会引起掉毛。

[0007] 脱离纸表面的材料主要由不良原纤化纤维、非纤维细胞材料(例如木射线细胞、导管(vessel)、蔗渣等等) 还有纤维片段、细料和碎片组成。众所周知的是在精磨(refining) 过程中粗硬纤维需要更高的能量输入以使掉毛最小化。因此能量输入可能是影响掉毛的其中一个较重要的参数。

[0008] 表面施胶是已知的一种减少新闻纸的掉毛趋势的方法。然而掉毛问题不能仅仅认为是一个造纸问题。印刷机变量对纸掉毛性能有很大的影响且必须对所述变量小心地进行控制。重要的印刷车间因素包括版本大小(edition size)、经过印刷机的纸幅的引导结构(离去角等)、油墨性能(粘度和粘性) 和润版液(数量和质量)。不适当的墨/水平衡也会引起掉毛。从早期研究可得出如下结论：多个印刷机变量通常引起掉毛。

[0009] 掉毛引起印刷质量恶化以至于必须停止印刷并进行清洗。清洗过程是麻烦的且昂贵的。因此纸张的掉毛趋势可以对印刷车间的效率产生极大的影响，特别是在大量印刷操作、例如报纸生产中。在大量多色彩印刷操作中越来越多倾向于使用胶版印刷，这使得掉毛成为了重要的经济问题和顾客频繁抱怨的原因。因此，需要具有减少了的掉毛和掉粉趋势的改进纸张以及另外的影响所述改进的组合物。

[0010] 本发明的简要描述

[0011] 在本发明的第一个方面中，提供了印刷用纸的涂布用组合物，所述组合物包含微纤化纤维素 (microfibrillated cellulose) (在本文中以下称作 MFC) 和一种或多种多糖水胶体 (polysaccharide hydrocolloid) 以减少所述纸在印刷过程中的掉毛和掉粉的趋势。多糖水胶体可以是任何淀粉或胶。根据本发明适合使用的胶例如选自以下的物质：槐树豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶 (xanthan gum)、阿拉伯树胶、印度胶 (gum ghatti)、琼脂胶 (gum agar)、果胶、黄蓍树胶、藻酸盐、纤维素胶 (例如羧甲基纤维素、烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素)，瓜耳胶、罗望子胶和角叉菜聚糖 (carrageenan)。

[0012] 在本发明的一实施方案中，多糖水胶体是淀粉。使用的淀粉可以是任何可市购的淀粉，其包含两种淀粉聚合物淀粉酶 (starch polymers amylase) 和支链淀粉的任何组合。淀粉可以使用其天然的、阴离子的或阳离子的形式。淀粉可以通过任何以下处理进行改性：酶、热处理、APS 过氧化物、醚化作用、酯化作用、氧化作用 (例如次氯酸盐)、酸水解作用、糊精糖、阳离子化 (cationization)、羟乙基化作用、羧甲基化作用以及乙酰化作用。另外，其他的选自下述的多糖水胶体可以形成淀粉制剂粘合剂 (starch formulation binder) 的部分：瓜耳胶、罗望子胶、槐树豆胶、刺梧桐纤维素醚、黄原胶、果胶、藻酸盐、角叉菜胶 (carrageenin) 或琼脂。

[0013] 组合物可以仅由 MFC 和多糖水胶体 (一种或多种)，例如淀粉组成。

[0014] 可以从中得到淀粉的示例性的植物包括土豆、木薯 (cassava)、大麦、小麦、玉米、水稻、树薯 (tapioca)、竹芋 (arrowroot)、西米 (sago)。虽然可以使用多种不同的淀粉，本领域技术人员认识到不同种类的淀粉在直链淀粉含量、支化 (branching)、分子量和天然类脂含量上的区别将导致不同的化学和物理性能并因此将影响涂布的特性。

[0015] MFC 的制备方法在例如 WO2007/091942 和瑞典专利申请 SE0800807-0 中有所记载。

[0016] 所述微纤化纤维素 (通常也称作纳米纤维素、纳米纤化纤维素、纳米纤维、微纤维) 可以通过任何含纤维的纤维素来制备，所述含纤维的纤维素在化学浆、机械浆、热机械浆、化学 (热) 机械浆 (CMP 或 CTMP) 中可以找到。使用的纸浆可以由来自硬木材、软木材或这两种木材的组合的纸浆组成。纸浆可以例如包含松树和云杉的混合物或桦木和云杉的混合物。根据本发明可以使用的化学浆包括所有种类化学的基于木材的纸浆，例如漂白的、半漂白的和未漂白的亚硫酸盐、牛皮浆和烧碱浆以及所述这些的混合物或组合。

[0017] 制备 MFC 过程中的纸浆可以具有任何稠度，范围从低稠度到中稠度直到高稠度。纤维来源可以是木材或任何其它的含纤维素的植物。通常，借助于机械粉碎设备在悬浮液中对所述纤维进行处理，所述设备可以是例如精磨机 (refiner)、流化器 (fluidizer)、均化器 (homogenizer) 或微射流均质机 (microfluidizer)。可以在所述设备中进行处理之前对纤维进行预处理。

[0018] 在组合物的成分中，在涂布过程中多糖水胶体具有比 MFC 更好的浸透 (penetrate) 纸的能力，其中涂层的上部分大部分由 MFC 组成。MFC 由于其的高保水能力和颗粒尺寸因此同样具有浸透纸方面的问题。从而，所公开的组合物具有较大的协同效应。

[0019] MFC 和多糖水胶体的组合物的优势是三重 (three-fold) 的：其提供了可以在适当的位置控制掉毛颗粒的涂层，在纸张中部分地内部固定颗粒并且固定 MFC 层至纸张上。

[0020] 使用的多糖水胶体可以是支化的或非支化的，以及可以是天然的或改性的，例如

非离子醚、阴离子改性的或阳离子的。

[0021] 当选择 MFC 和多糖水胶体的组合物时,注意力指向减少组合物的附聚(agglomeration)趋势。这在调节 pH 和组合物的盐含量时观察到。对所述变量的调节在本领域技术人员的能力范围之内。

[0022] 一种用来减少附聚趋势的措施是确保使用的 MFC 和多糖水胶体具有基本上一样的电荷。例如,阴离子 MFC 可以和阴离子多糖水胶体进行组合以使附聚最小化。

[0023] 在本发明的一实施方案中,包含 MFC 和多糖水胶体的组合物包含 1 ~ 90 重量 % 的 MFC,余量包括多糖水胶体。在本发明的另一实施方案中,所述组合物包含 2 ~ 50 重量 % 的 MFC,余量包括多糖水胶体。在本发明的又一实施方案中,所述组合物包含 3 ~ 25 重量 % 的 MFC,余量包括多糖水胶体。

[0024] 在另一实施方案中,所述组合物包含 5 ~ 15 重量 % 的 MFC,余量包括多糖水胶体。

[0025] 本文中使用的重量 % 是基于各个组合物或混合物的总重量进行计算的,除非另有定义。

[0026] 本发明的组合物适合用于涂布和表面施胶应用。

[0027] 在一实施方案中,提供了用所述包含 MFC 和多糖水胶体的组合物涂布的纸。该纸具有减少了的掉毛趋势,并同时保持可接受的吸墨性。吸墨性的范围与常规未涂布纸的吸墨性的范围相同。

[0028] 在本发明的第二方面中,提供了包含多糖水胶体第一层和由 MFC 第二层的涂布纸。根据需要可以改变层的数目。多糖水胶体层(一层或多层)形成基底,MFC 充分地连接在该基底上。多糖水胶体增强了 MFC 层(一层或多层)和纸表面之间的界面。因此,减少了最终得到的纸的掉毛和掉粉的趋势。MFC 可以用来例如加强如商业新闻纸张的表面特征。

[0029] 在一实施方案中的涂布纸的多糖水胶体层(一层或多层)包含分别选自下述淀粉的淀粉:文化的或非文化的天然淀粉、阴离子淀粉和阳离子淀粉、过氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉、氧化淀粉、水解淀粉、糊精化淀粉、羟乙基化淀粉和乙酰化淀粉。使用的淀粉可以是任何可市购的淀粉,包含两种淀粉聚合物淀粉酶和支链淀粉的任何组合。

[0030] 在本发明的另一实施方案中,多糖水胶体选自下述物质:槐树豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、阿拉伯树胶、印度胶、果胶、黄蓍树胶、藻酸盐、纤维素胶、瓜耳胶、罗望子胶。

[0031] 在一实施方案中,涂布纸具有的 MFC 量的范围是 0.1 ~ 60g/ 平方米纸产品。在另一实施方案中,涂布纸具有的 MFC 量的范围是 0.5 ~ 40g/ 平方米纸张。在又一实施方案中,涂布纸具有的 MFC 量的范围是 1 ~ 30g/ 平方米纸张。在再一实施方案中,涂布纸具有的 MFC 量的范围是 3 ~ 20g/ 平方米纸张。

[0032] 在本发明的第三方面中提供了包含淀粉和 MFC 的组合物在纸张上提供阻挡层(barrier)的用途。

[0033] 在本发明的第四方面中提供了以包含 MFC 和淀粉的组合物涂布纸作为阻挡层的用途。

[0034] 在本发明的第五方面中提供了减少纸张掉毛和 / 或掉粉的方法,该方法包括以本文中所述的任何组合物对纸进行涂布。

[0035] 本文中使用的“纸张”包括任何纸、平板纸(sheet of paper)和任何其他的基于

木材纤维的产品。

[0036] 现在将参考附图对本发明进行描述。实施方案和实施例仅对本发明的精神和范围进行阐述并不对本发明进行限制。

#### 附图说明

[0037] 图 1 示出有内部处理用的不同量的 C- 淀粉的对照纸张 (reference sheet) 的掉毛趋势。

[0038] 图 2 示出纸张 (用 2%C- 淀粉, 内部处理) 的掉毛趋势, 使用不同的化学品以相似的涂布水平对该纸张进行了表面处理。

[0039] 图 3 示出纸张 (用 5%C- 淀粉, 内部处理) 的掉毛趋势, 使用不同的化学品以相似的涂布水平对该纸张进行了表面处理。

[0040] 图 4 示出印刷速度的末端为 3.18m/s 时的印刷盘 (print disc) 上的图像, 其中对照纸张未经任何表面化学品处理。

[0041] 图 5 示出脱层临界打印速度 (delaminating critical print speed) 为 4.64m/s 时的印刷盘上的图像, 其中对照纸张涂布有 2.1g/m<sup>2</sup> 的 MFC。

[0042] 图 6 示出在相同的添加水平 (1%) 上以不同的化学处理的空白纸张的掉毛趋势。

[0043] 图 7 示出在相同的添加水平 (2%) 上以不同的化学处理的空白纸张的掉毛趋势。

[0044] 图 8 示出油滴体积对时间的示意图, 其中进行了不同的化学处理。

[0045] 图 9 示出以不同化学品处理了的纸张的吸油性 (表示为接触时间为 1 秒和 5 秒之间减少的油滴体积的体积减少量)

[0046] 图 10 示出具有不同水平的 MFC 涂布的商业用新闻纸张的掉毛趋势。

[0047] 图 11 示出以不同量的 MFC 表面处理了的商业用新闻纸张的纤维拉出趋势 (fibre rising tendency) (FRT) 结果。

[0048] 图 12 示出具有不同涂层的纸张表面的 ESEM 显微图片。

[0049] 图 13 示出具有不同涂层的纸张横截面的 ESEM 显微图片。

#### 发明的详细描述

[0051] 材料

[0052] 纸浆和纸材料

[0053] 在掉毛实验中, 使用了来自 Hallsta 造纸厂 (Holmen Paper, 瑞典) 的未干的 (never dried) 商业用云杉 (欧洲云杉 (Picea abies)) 的热机械浆 (TMP)。出于保存原因, 将纸浆冷冻以及对其进行解冻。纸浆解冻之后, 在去离子水中的打浆度 (freeness) 为 173CSF (ISO5267-2)。在工厂测量的打浆度为 102CSF。在另一组掉毛实验中使用商业用新闻纸 (改进的新闻纸, 克重 (grammage)=60g/m<sup>2</sup>, Bendtsen 表面粗糙度 =150 ~ 230ml/min) (Hallsta 造纸厂, Holmen Paper, 瑞典)。在制备 MFC 的过程中, 使用商业用亚硫酸盐软木材溶解纸浆 (Domsjö Dissolving Plus; Domsjö Fabrik AB, 瑞典), 该纸浆含 60% 的挪威云杉 (Picea abies) 和 40% 的苏格兰松树 (欧洲赤松 (Pinus sylvestris)), 所述纸浆具有 4.5% 的半纤维素含量 (测量在 18%NaOH 中的溶解度) 和 0.6% 的木质素含量。用去离子水对纸浆进行彻底冲洗并使用其未干的形式。

[0054] 内部处理用化学品

[0055] 阳离子淀粉 (C- 淀粉 )

[0056] 商业用土豆 C- 淀粉 (Amylofax PW, 取代度 (D. S.)=0. 035, Avebe, 荷兰) 用于内部处理。为了胶化 C- 淀粉, 将 C- 淀粉和 200mL 的去离子水混合至大约 1.5 重量 % 的浓度, 以及加热至 90 ~ 95°C 并在该温度保持 15 分钟。冷却之后, 稀释溶液至 1L 的体积。

[0057] 阴离子聚丙烯酰胺 (A-PAM)

[0058] A-PAM(PL156, 阴离子电荷密度 :40 摩尔 %, Ciba, 英国) 用作辅助剂从而在高 C- 淀粉剂量时保留 C- 淀粉 (通过络合作用)。为了制备 A-PAM 溶液, 将 0.125g 的 A-PAM 浸渍在 1.5ml 的乙醇中 2 分钟。加入 50ml 的去离子水后, 将组合物彻底地混合 2 分钟。然后将组合物搅拌 2 小时且不搅拌放置过夜。

[0059] 表面处理用化学品

[0060] 阴离子淀粉 (A- 淀粉 )

[0061] 在表面施胶处理中, 使用阴离子氧化土豆淀粉 (Pericoat158, 电荷密度 =153. 2 μ eq/g, Lyckeby Industrial AB, 瑞典)。为了胶化 A- 淀粉, 将 A- 淀粉和去离子水混合至大约 10 重量 % 的浓度以及然后加热至 95°C 并在该温度保持 15 分钟。调节 pH 至 pH8, 之后进行施胶实验。

[0062] 微纤化纤维素 (MFC)

[0063] 首先根据他处记载的方法 (Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M. Lindström, T., Ankerfors, M., and Axnäs, K. . Langmuir (2008), 24 (3), 784–795.) 将溶解的软木材纸浆羧甲基化至 D. S. 约为 0.1。然后, 通过使 2 重量 % 浓度的羧甲基化的纸浆一次性通过高压均化器 (Microfluidizer M-110EH, Microfluidics Corp., 美国) 将纸浆制备成 MFC, 该高压均化器设置有两个不同尺寸的室 (直径为 200 μ m 和 100 μ m 且串联连接) 并具有 170Mpa 的操作压力。形成的 MFC 为高粘度凝胶, 并用去离子水将其稀释至 0.56 重量 %, 然后通过和之前一样的方式一次性通过高压均化器进行分散。

[0064] MFC/A- 淀粉制剂

[0065] 基于 MFC 和 A- 淀粉的浓度, 按照以下方式制备 MFC 和 A- 淀粉的混合物 (50%:50%, 质量比) :MFC 和 A- 淀粉的组合物一次性经过高压均化器 (Microfluidizer M-110EH, Microfluidics Corp., 美国), 该高压均化器设置有两个不同尺寸的室 (直径为 200 μ m 和 100 μ m 且串联连接) 且具有 170Mpa 的操作压力。之后, 用超声浴 (Bransonic 超声波清洗机 (Bransonic Ultrasonic Cleaner) 5510E-MT, Bransonic Ultrasonics Corp., 美国) 对组合物进行处理 10 分钟, 然后置于振荡桌上 40 分钟以去除进入凝胶中的气泡。

[0066] 方法

[0067] 手抄纸张和内部处理

[0068] 将冷冻干燥的 TMP 纸浆进行解冻并在 85 ~ 95°C 时以 1200rpm 热 - 破碎 10 分钟以减少纸浆的潜态 (latency)。用于内部处理, 用 1、2 和 5% 的 C- 淀粉对纸浆进行处理 10 分钟, 之后进行纸张 - 成型。当使用 5%C- 淀粉时 0.1%A-PAM 用作辅助剂 (络合剂 (complexing agent)) 以确保沉积几乎定量的 C- 淀粉于 TMP 配料 (TMP-furnish) 上。在这样情况中, 加入 C- 淀粉 10 秒后加入 A-PAM 且保持 10 分钟, 之后进行纸张 - 成型。使用自来水且调节 pH 至 pH=8。在 Formette Dynamique 纸张成型器 (Formette Dynamique Sheet

former) (CTP, Grenoble, France) (Sauret et al. 1969) 中制备具有定量 (basis weight) 为  $100 \pm 2 \text{ g/m}^2$  的纸张。使用吸墨纸以  $8.1 \text{ kg/cm}^2$  与纸张按压在一起 5.5 分钟后, 以新的吸墨纸替换所述吸墨纸且在相同的压强下按压纸张又 2 分钟。在 hot gloss Photo 干燥机 (hot gloss photo-dryer) 中对纸张进行干燥。

[0069] 表面处理

[0070] 使用小型涂布机 (bench coater) (KCC coater M202, RK Print-coat Instruments Ltd., 英国) 进行表面施胶, 该小型涂布机设置有线绕棒。以约  $5 \text{ m/min}$  的棒移动速度进行施胶。仅在 Formette Dynamique 纸张 (Formette Dynamique) 的上部和沿纵向方向 (MD direction) 进行表面施胶操作。

[0071] 将纸张在室温下进行预干燥直到粘性消失并最终在 hot gloss Photo- 干燥器中进行干燥。同时干燥所有的经表面施胶的纸张。重复且水平进行表面施胶操作。纸张的定量为  $100 \text{ g/m}^2$ , 改变涂布质量直到高达至  $5 \text{ g/m}^2$ 。用以下的化学品进行表面施胶 :A- 淀粉、MFC 和 50/50 重量 % 的 A- 淀粉 /MFC 组合物。在本实验中, 使用了至少三种不同的表面施胶水平。所有的样品, 包括制备的空白纸张或对照纸张、内部处理的纸张和表面处理的纸张, 根据表 1 中列出的纸型 (matrix) 进行制备。

[0072] 表 1 : 实验纸型

[0073]

内部处理 涂布化学品	TMP(无任何 化学品)	TMP(1% C-淀粉+0.1% A-PAM)	TMP(2% C-淀粉+0.1% A-PAM)	TMP(5% C-淀粉+0.1% A-PAM)
对照	*	*	*	*
A-淀粉	*	*	*	*
MFC	*	*	*	*
A-淀粉+MFC	*	*	*	*

[0074] 压光

[0075] 预压光

[0076] 将所有的纸张在软压区实验室压光机 (soft nip laboratory calender) (DT 实验室压光机, DT Paper Science Oy, 芬兰) 中进行一次预压光, 其中线压为  $16 \text{ kN/m}$ , 辊温度为  $22^\circ\text{C}$ 。然后, 将纸张的每一面压光两次从而得到 Bendtsen 表面粗糙度约为  $200 \pm 50 \text{ nm}/\text{min}$  (见下)。这是商业用新闻纸张的标准值。

[0077] 后压光

[0078] 还在表面施胶处理之后对经表面施胶的纸张进行压光。首先, 根据标准方法 SCAN-P2:75 (斯堪的纳维亚纸浆, 纸和纸板测试委员会 (Paper and Board Testing Committee)) 调节经表面施胶的纸张至少 48 小时。然后在软压区实验室压光机中对纸张进行压光一次, 其中线压为  $12 \text{ kN/m}$ , 辊温度为  $22^\circ\text{C}$ 。然后进一步进行表面分析和印刷测试。

[0079] 分析

[0080] 克重和表面粗糙度

[0081] 根据标准方法 SCAN-P6:75(斯堪的纳维亚纸浆,纸和纸板测试委员会)测定涂层的克重和重量。Bendtsen 方法 (ISO8791-2) 用于测定和控制表面粗糙度。

[0082] 掉毛趋势 - 起毛测试

[0083] 在该方法(由 STFI-Packforsk AB(瑞典)研发)中,纸样品置于 IGT- 印刷适应试验机中并用钢盘(通过一层起毛 - 测试油薄膜而使得其具有粘性)按压在纸上。以加速的速度进行印刷。然后在立体显微镜中通过 CCD- 照相机对盘进行拍照。盘分成 20 段 (segment),每段对应于照相机拍摄的每张相片。由于加速不是线性的,盘的前四段和后两段不在分析范围内。因此,在 5 ~ 18 段上进行测试。对来自这些段的相片进行分析并计数存有的颗粒数(从纸张表面脱离的颗粒)(颗粒数 / cm<sup>2</sup>)。结果为在一个具体速度时从表面上脱落的颗粒数。使用图像分析软件 (Linting Large Part,STFI-Packforsk AB,瑞典) 对颗粒进行计数。该软件对图像中四组不同的颗粒进行区别:纤维、簇、颗粒和小颗粒。分组的标准如下:

[0084] • 纤维 : 目标周长 >2mm 以及其矩形度 (rectangularity) <0.3, 即该对象是长的。

[0085] • 簇 : 目标面积 >0.3mm<sup>2</sup> 或其周长 >2mm 且其矩形度 >0.3。

[0086] • 颗粒 : 目标面积为 0.02 ~ 0.3mm<sup>2</sup>。

[0087] • 小颗粒 : 如果不属于以上组则目标是小颗粒。

[0088] 本发明的 LPT- 测量使用 IGT- 印刷适应试验机 (IGT AIC2-5, Reprotest b.v., 荷兰) 并基于 IGT 抗起毛性方法 (ISO3783)。使用 13.7 ± 1.1mg 的起毛 - 测试油 (IGT 起毛测试油 (404.004.020) 中等粘度, 纸测试设备, 瑞典) 使钢盘具有粘性。

[0089] 代替对测试带上开始起毛进行检测,而是使用 CCD- 照相机 (Model ICD700, Ikegami, 日本, 使用的分辨率 = 15 μm/ 像素) 对印刷盘上起毛的颗粒进行检测,该照相机连接在立体显微镜 (Model SZ-CTV, Olympus Sverige AB, 瑞典) 上。测量的最大印刷速度是 5.0m/s。

[0090] 纤维拉出测量法是二十世纪 90 年代初由 STFI-Packforsk 研发的方法 (Hoc2005)。纤维拉出趋势 (FRT) 定义为当纸张润湿、干燥且然后在细辊上转送时从纸表面上拉出的纤维量和纤维尺寸。该方法给出关于表面纤维间的结合如何抵抗湿气导致的纤维拉出的信息。也可以避开润湿过程对干燥掉粉进行检测。原则是将纸样品以一定量的水润湿并然后通过 IR 加热元件对其进行干燥。当样品在细辊上弯曲时通过 CCD- 照相机连续记录纤维拉出量和粗糙度。

[0091] 潮湿干燥记录图像分析

[0092] 当纸张暴露于水分和热中时,在其表面上可能会发生不同种类的结构变化。FRT 对基于两种变化的样品进行评估,这两种变化指的是长纤维拉出和短纤维拉出。长纤维仅一端连接并延伸出表面大于 0.1mm,而短纤维沿其长度的大部分连接并延伸出表面小于 0.1mm。长纤维由于其相对长的游离末端可以引起掉毛问题且长纤维的总长度以毫米计。

[0093] 当纸表面上的纤维网状结构接触水分和热时其表面结构会出现变化。这些变化引起两种独立的效应,粗糙化和纤维拉出。可以通过四种参数的测量对这两种效应进行描述:

[0094] • LRC(长拉出成分)是一种参数,其描述了纤维拉出的程度(表面处理后从纸表面拉出的所有纤维的总测量长度)。

[0095] •SRA(短拉出面积)是一种参数,其描述了表面粗糙度的增加(粗糙化)(测量所有离开纸表面但是由于其高度小于0.1mm而不能鉴定为纤维的颗粒的总面积)。

[0096] •TRA(总拉出面积)是一种参数,其定义了所有拉出纤维的总面积,所有拉出纤维包括所有离开纸表面但不是纤维的颗粒的面积。

[0097] •Q(纤维数量)是已鉴别的纤维的数目,即长度大于0.1mm的颗粒。在本发明中,样品被切割成4.0cm宽和至少10cm长的纸带。普通复印纸粘在纸带的末端从而使得测试的材料利用率更高(FRT需要比进行测试实际所需的区域更长的样品)。样品置于FRT(FIBRO1000,Fibro system AB,瑞典)中且在机器方向(MD)上进行测试。将样品用6.0g/m<sup>2</sup>的水进行润湿。之后使用IR-加热元件将纸张干燥直到纸表面具有110°C的温度。然后样品在细辊上转送并通过CCD-照相机记录拉出纤维和粗糙度。通过设备对总共100个图像进行分析。对于每个纸张样品检测三个样本。

[0098] 吸油性(oil absorbency)

[0099] 为了评估纸张的吸墨性(ink absorbency),使用动态角度测试仪(Dynamic Angle Tester)(DAT1100,Fibro system AB,瑞典)测定接触角。通过在纸张的上面(top side)滴加一滴蓖麻油(Castor oil USP,密度=0.96g/cm<sup>3</sup>,Sigma-Aldrich Inc.,美国)进行测试。初始油滴体积是7.0μl且测量油滴体积随时间的变化(时间跨度0~12s),以及测量油滴底部直径(base diameter)和接触角。对于每个纸张样品,测量8个并行纸带(8油滴/纸带)以得到平均值。

[0100] 环境扫描电子显微镜-场致发射枪(ESEM-FEG)

[0101] 拍摄纸张表面和纸张横截面的ESEM显微照片以研究纸张的表面形态和层结构。使用ESEM model XL30ESEM-FEG(环境扫描电子显微镜-场致发射枪)(来自Philips,荷兰)捕捉ESEM显微照片。工作条件如下:加速电压=10kV、WD=9mm(工作距离)、低真空模式BSE检测器(反向散射电子),且样品室中的压力=0.1kPa。还使用了SE检测器(二次电子)在高真空模式并以同样的加速电压10kV拍摄纸表面的ESEM显微照片。WD稍短约为8.5mm。高真空模式时以薄的金导电层对纸张表面进行涂布以阻止带电。横截面的ESEM显微照片从嵌入的纸张得到,该显微照片给出纸张结构的z-方向上的信息。纸样品嵌入在环氧树脂包埋剂(epoxy resin Spurr)中、研磨并然后抛光从而得到平滑表面。

[0102] 结果

[0103] 掉毛趋势分析

[0104] 对比常规IGT抗起毛方法,在该方法中,对测试纸带上开始起毛进行记录,在STFI-LPT方法中通过图像分析有关平均面积、数目和尺寸分类从而对印刷盘上起毛的颗粒进行评估。另外,LPT通过印刷速度的函数描述了纸脱落颗粒的趋势。因此,相信LPT的结果可以对掉毛趋势进行很好的量化。为了简化分析结果,下面以印刷速度的函数的形式对LPT-结果中起毛的颗粒的区域范围(area coverage)进行讨论。

[0105] 经内部施胶处理的纸张的掉毛趋势

[0106] 通过对照纸张和添加C-淀粉(1%、2%和5%C-淀粉+0.1%A-PAM)至湿浆料来制备TMP纸张。A-PAM用作辅助添加剂从而在最高添加水平时保留未吸收的外部的C-淀粉。基本上,在纤维上保留的C-淀粉是定量的。内部施胶纸张的LPT结果示出在图1中。明显可以观察到,在掉毛趋势相同时,印刷速度随着C-淀粉添加量的增加而增加。也就是说,通过

添加 C- 淀粉增加了纸张的表面强度。然而, 多于 1% 的 C- 淀粉超出量是必要的以便于明显改善 TMP 纸张的掉毛趋势。

[0107] 经不同表面处理的纸张的掉毛趋势

[0108] 在图 2 中, 分别用 A- 淀粉、MFC 以及 MFC 和 A- 淀粉 (50%:50%, 质量比) 的混和物以相似的添加水平对对照纸张 (用 2%C- 淀粉进行了内部施胶) 进行表面施胶。从图 2 中清楚可见以 A- 淀粉和 MFC 施胶的表面均有效地减少了纸张的掉毛趋势。其次, 还表明了在纸表面上同时添加 MFC 和 A- 淀粉的协同效应。

[0109] 图 3 示出了相似的实验系列, 其中分别用 A- 淀粉、MFC 以及 MFC 和 A- 淀粉 (50%:50%, 质量比) 的混和物以相似的添加水平对对照纸张 (用 5%C- 淀粉进行了内部施胶) 进行表面施胶。在此实验系列中进行了重要的观察。虽然以连续的 MFC 膜覆盖纸表面, 但当超过一定的临界印刷速度时经 MFC 涂布的纸张容易脱层。当观察印刷盘时 (参照图 7 和图 8), 观察到印刷盘比脱层之前更干净, 且当纸张脱层时发现大块碎片 (膜和碎片)。MFC 具有非常高的保水能力, 因此其将不浸透纸张且在 MFC- 膜和纸表面之间的界面上形成一个薄弱带。这解释了一起使用 MFC 和 A- 淀粉时的协同作用。A- 淀粉将轻易增强 MFC- 膜和纸表面之间的界面, 极大地减少纸张的掉毛趋势。

[0110] 然后进行多个实验系列, 在这些实验中添加使用 MFC、A- 淀粉和 C- 淀粉且使用 TMP 进行不同水平的内部施胶和表面施胶。为了校正不同的实验中稍不同的添加水平使用软件 (DataFit7.0) 计算在 1、2 和 5% 的添加水平时的内插值。如此得到的结果如图 9、10 和 11 所示。因此, 图 6 示出 1% 内部添加 C- 淀粉的效果、1% 表面添加 MFC、A- 淀粉以及 MFC/A- 淀粉 (50/50%) 的效果。C- 淀粉内部添加的效果仍然较小, 其中 A- 淀粉和 MFC 均明显地减少了掉毛趋势。再次清楚地显示了添加 A- 淀粉和 MFC 混和物的协同效应。图 7 示出添加 2% 的结果且该结果基本上和图 8 中的结果相似, 但纸张的表面强度显然更大。

[0111] 内部施胶和表面施胶对 TMP- 纸张吸油性的影响

[0112] 对新闻纸张的表面处理会破坏纸张的吸墨性, 导致油墨沾污和油墨缓慢干燥。因此, 在内部施胶处理或表面施胶处理之后对处理过的纸张的吸油性进行测试。在吸油性测试中, 记录纸张表面上的油滴的体积随时间减少, 图 8 示出了典型结果。图 9 中的数据也显示了随着时间油滴的减少。内部施胶处理和表面处理均会导致油吸收轻微减少。表面处理形成阻挡层妨碍吸收, 而内部处理得到了更为加固的纸张从而妨碍油的吸收。然而, 与空白纸张进行比较, 油吸收趋势的下降是有限的。

[0113] 在商业用新闻纸张上的应用测试

[0114] 在本文的前面部分中使用的 Formette Dynamique 实验室纸张的特征为具有非常好的结构特征且是在一系列实验中, 对商业用新闻纸也通过 MFC 进行涂布以进行比较。结果如图 10 所示。如减少实验纸张的掉毛趋势一样, MFC- 涂布也减少了商业用新闻纸张的掉毛趋势。

[0115] 也对油吸收进行了研究。所有的这些实验证实了 MFC 可以加强商业用新闻纸张的表面特征的功效。

[0116] 使用 MFC 表面处理的商业用新闻纸的纤维拉出趋势

[0117] 纤维拉出定义为当纸张润湿、干燥且然后在细辊上转送时从纸表面上拉出的纤维量和纤维尺寸。通过 MFC 对商业用新闻纸进行表面处理以及 FRT 的结果如图 11 所示。图

11示出了在MFC表面处理之后的长纤维拉出含量(LRC)减少。然而,短纤维拉出面积(SRA)和总纤维拉出面积(TRA)首先减少但是当涂布的MFC量超过一定值时短纤维拉出面积和总纤维拉出面积增加。

[0118] ESEM 分析

[0119] 以淀粉、MFC 和 MFC/ 淀粉涂布的纸张的 ESEM 图像的实施例显示了纸张表面(图 16a-d) 和横截面(图 17a-d) 的形态。从对照纸张上可见涂布前(图 12a) 的表面是相当粗糙的。涂布得到了更平滑的表面(图 16b-d)。相比 A- 淀粉, MFC 涂布获得了更为光滑的表面。这可能是 MFC 可以形成更好的膜的结果。当对图 13b(A- 淀粉) 和图 13c(MFC) 进行比较时在横截面图像中也可见这一区别。MFC 似乎形成了置于纸张表面的上面的相对厚的膜, 而 A- 淀粉形成更加薄的膜, 该膜以不一样的方式也浸透进入纸张中。如上所公开的, MFC 膜的弱点是其似乎较少固定在纸张上, 这会引起 MFC 层和纸张之间的脱层(见图 5)。A- 淀粉的弱点则变为在减少掉毛方面其并非有效。这可能由于 A- 淀粉形成的膜较弱, 如图 13b 所示。通过组合 A- 淀粉和 MFC, 仍有可能在纸张的上面形成膜(见图 13d)。该膜主要由 MFC 组成。A- 淀粉可以以更好的方式浸透进纸张中。基于以上示出的掉毛结果可以推测 MFC 和 A- 淀粉的组合是有益的, 这是因为其同时提供了如下的可能性:用膜包覆纸张从而可以在适当的位置控制颗粒的掉出, 有在纸张内部部分地固定颗粒, 以及将 MFC 膜固定在纸张上。

[0120] 本发明的优点

[0121] 以 MFC、淀粉或这两种添加剂的混和物进行的表面施胶处理可以减少新闻纸的掉毛趋势。和仅进行 C- 淀粉内部处理相比, 表面处理可以更有效地减少掉毛趋势。由于其高保水能力 MFC 凝胶不能轻易地浸透进原纸(base sheet) 中。因此, 相比较以 A- 淀粉或以 MFC+A- 淀粉涂布的纸张, 以 MFC 涂布的纸张在更高印刷速度时发生脱层。发现使用 MFC 和 A- 淀粉的混合物具有协同效应, 相比较于单独应用 MFC 或应用 A- 淀粉, 该协同效应更大程度地减少掉毛趋势。A- 淀粉用于加强 MFC 和原纸之间的相界面。还发现了 MFC 表面施用极大地减少了长纤维拉出趋势。已发现通过增加涂布化学品的量可以一定程度上减少吸油性。

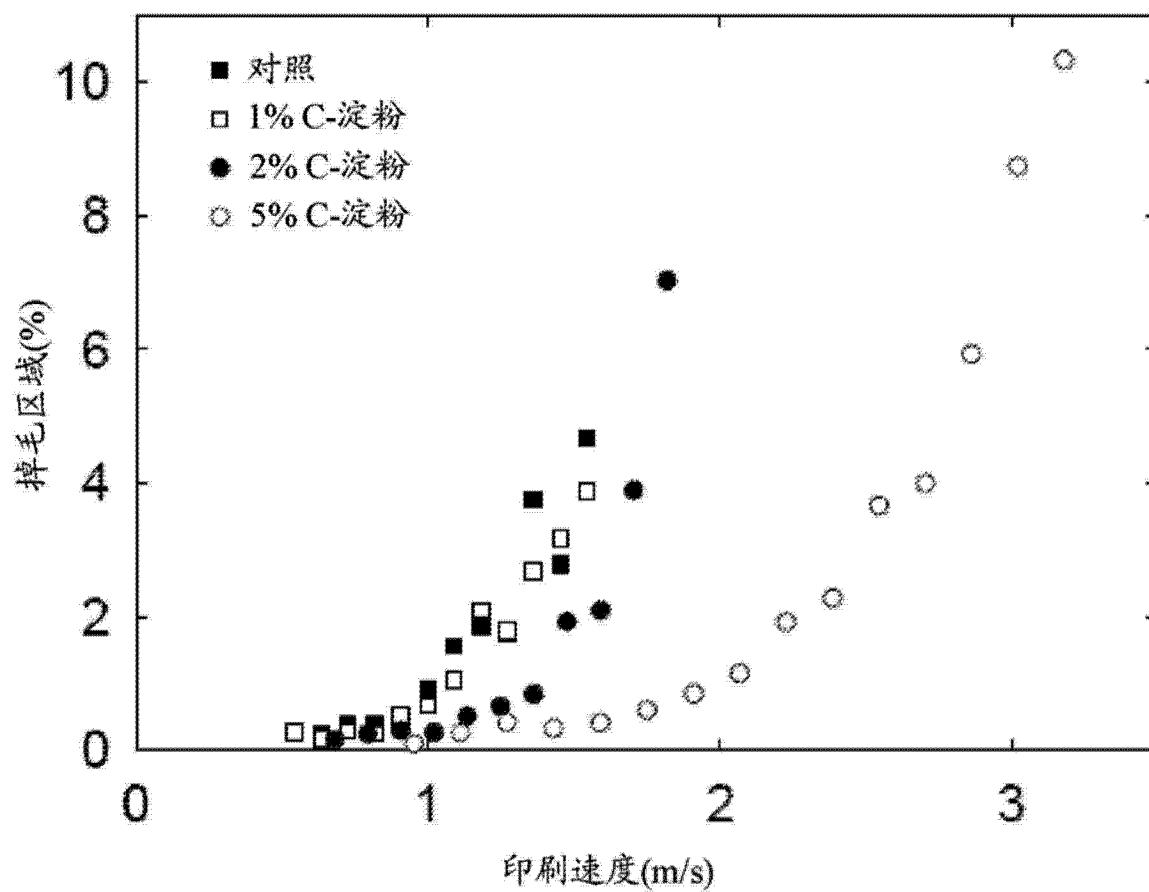


图 1

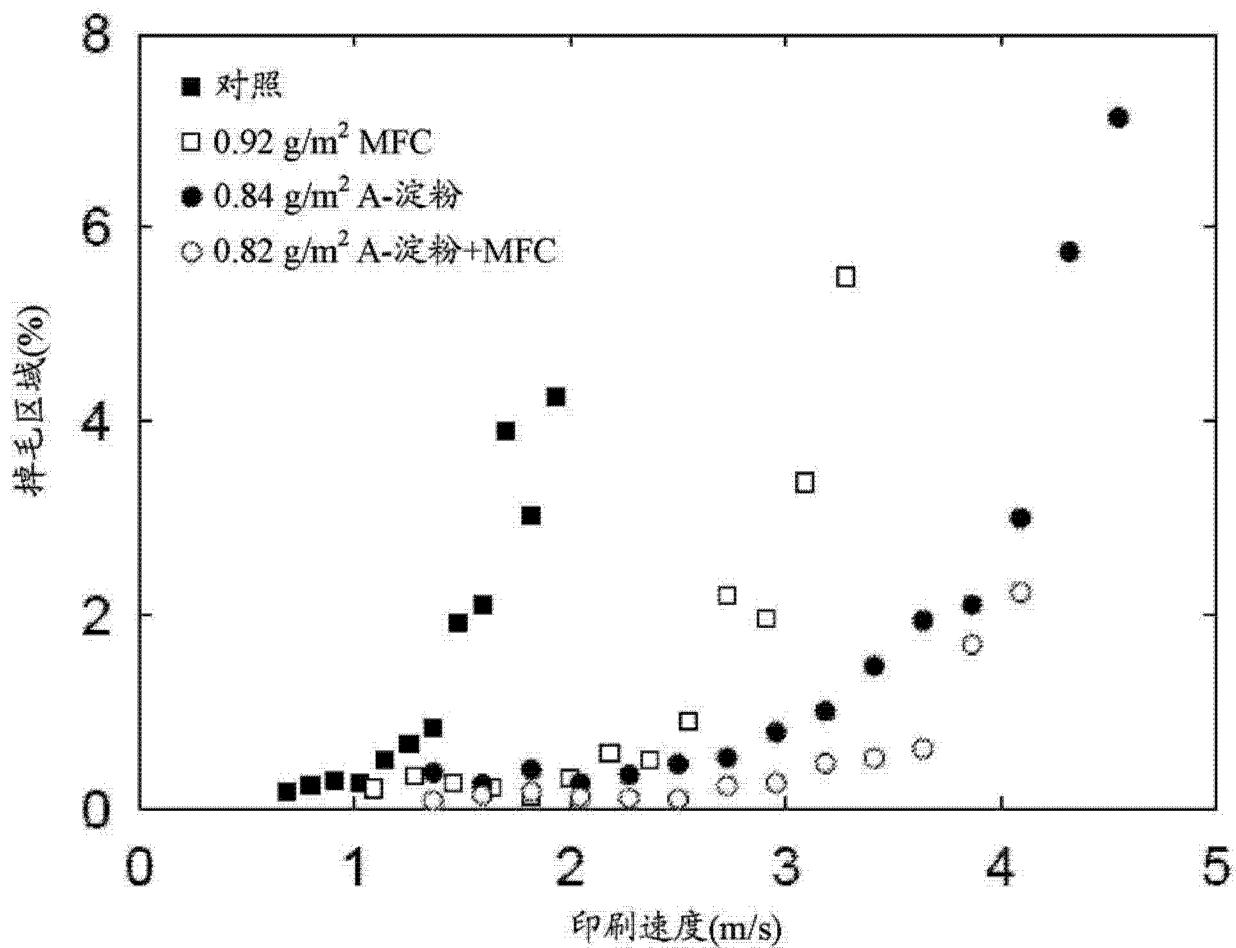


图 2

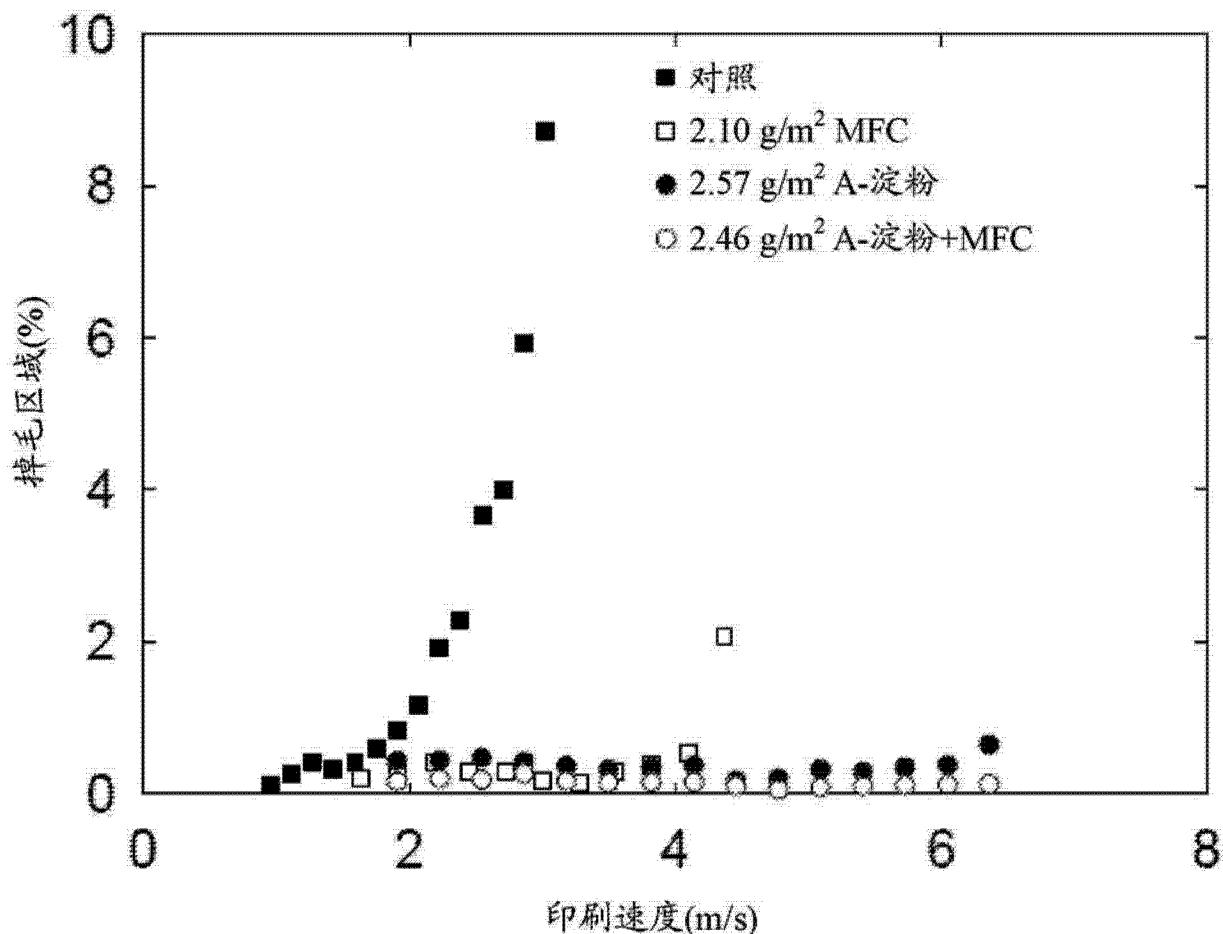


图 3

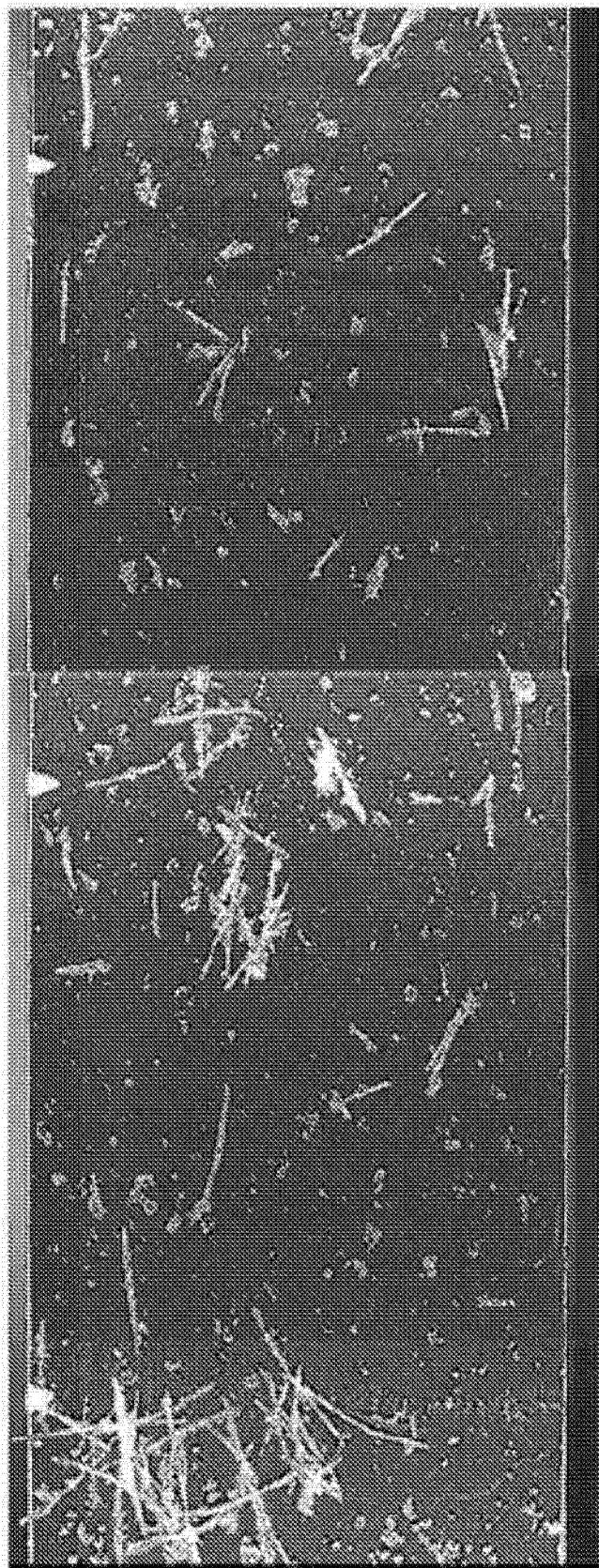


图 4

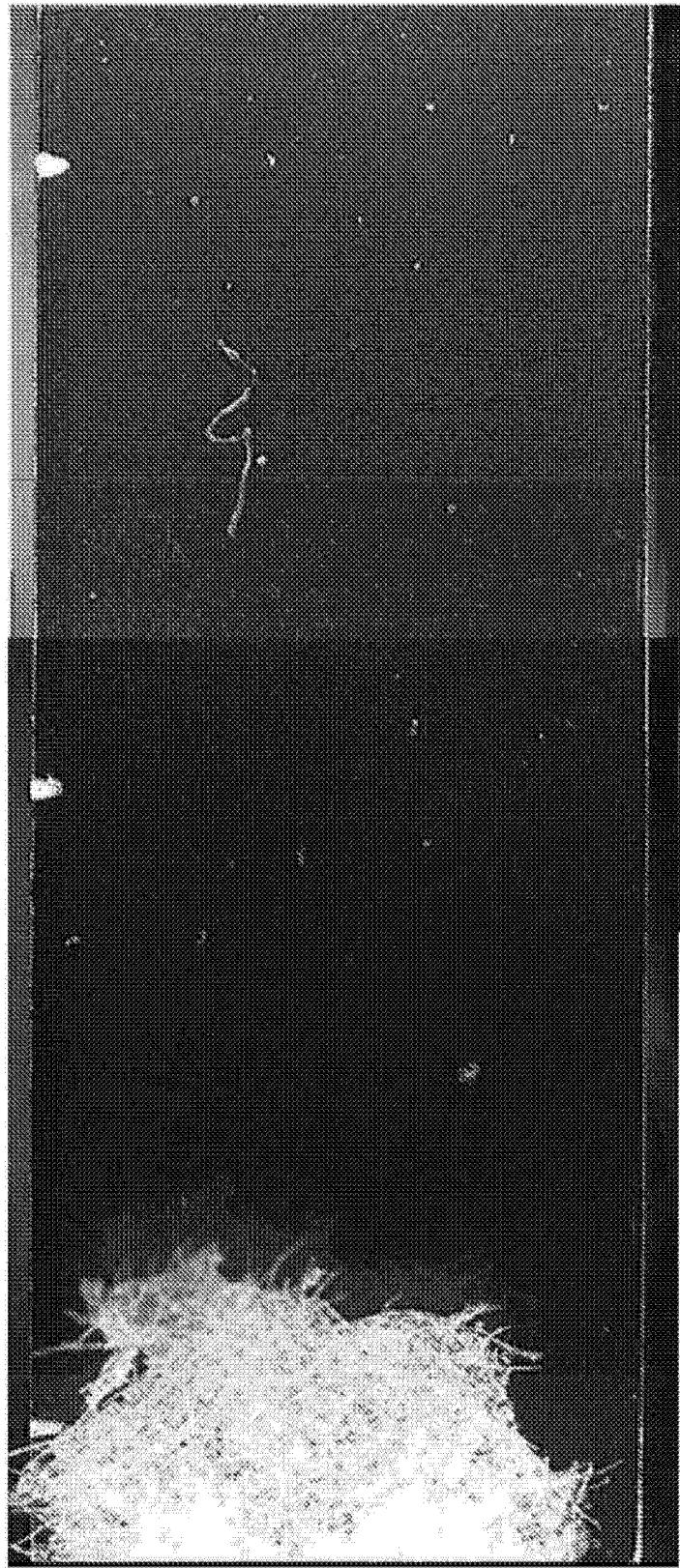


图 5

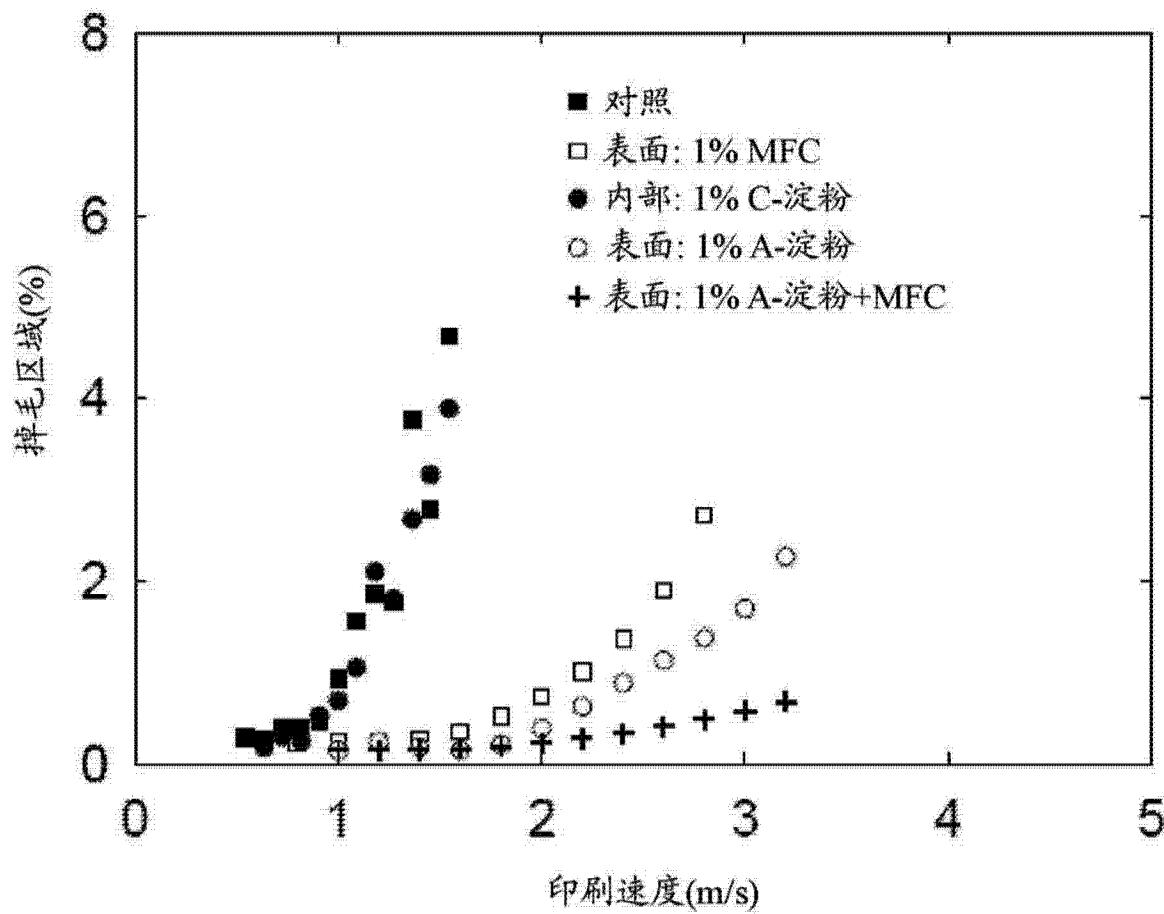


图 6

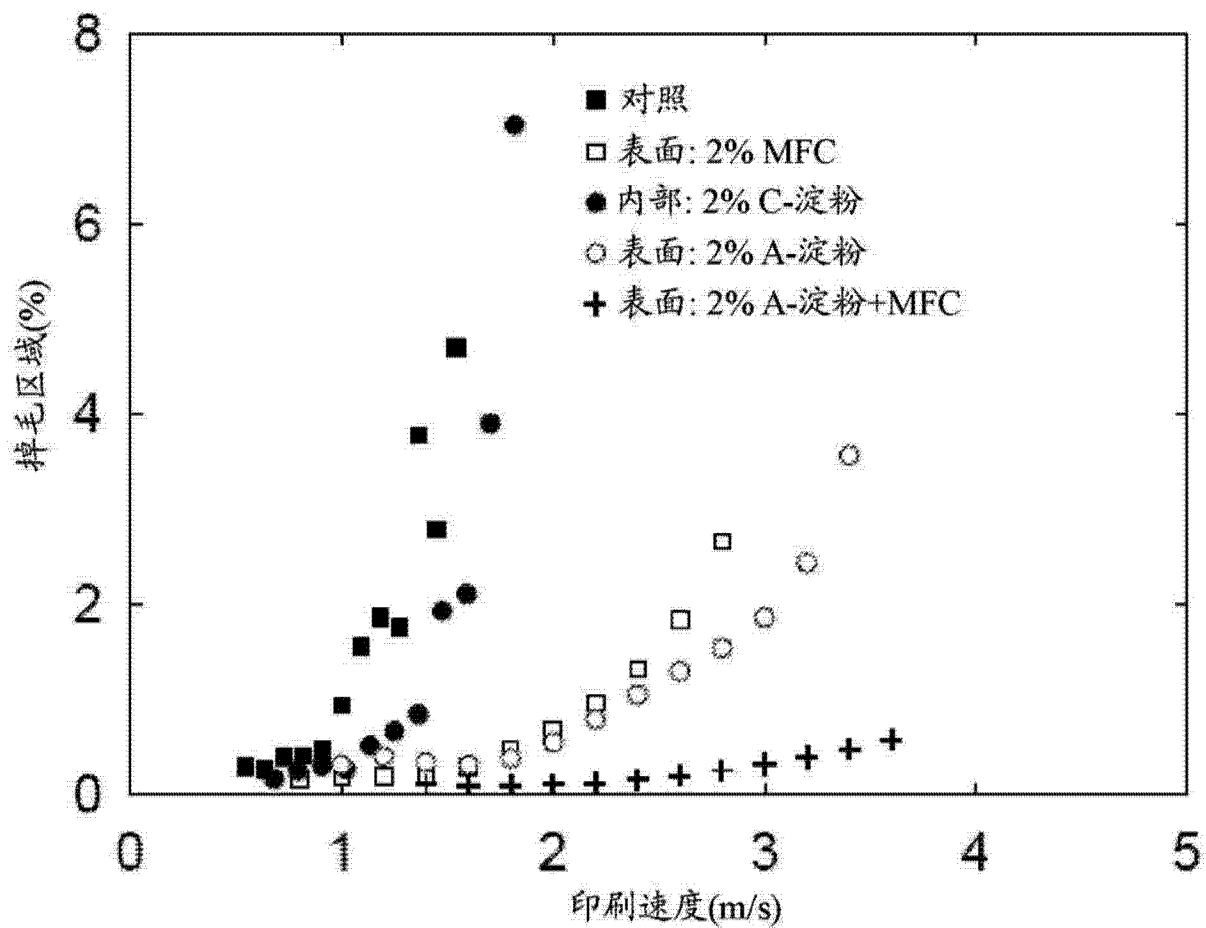


图 7

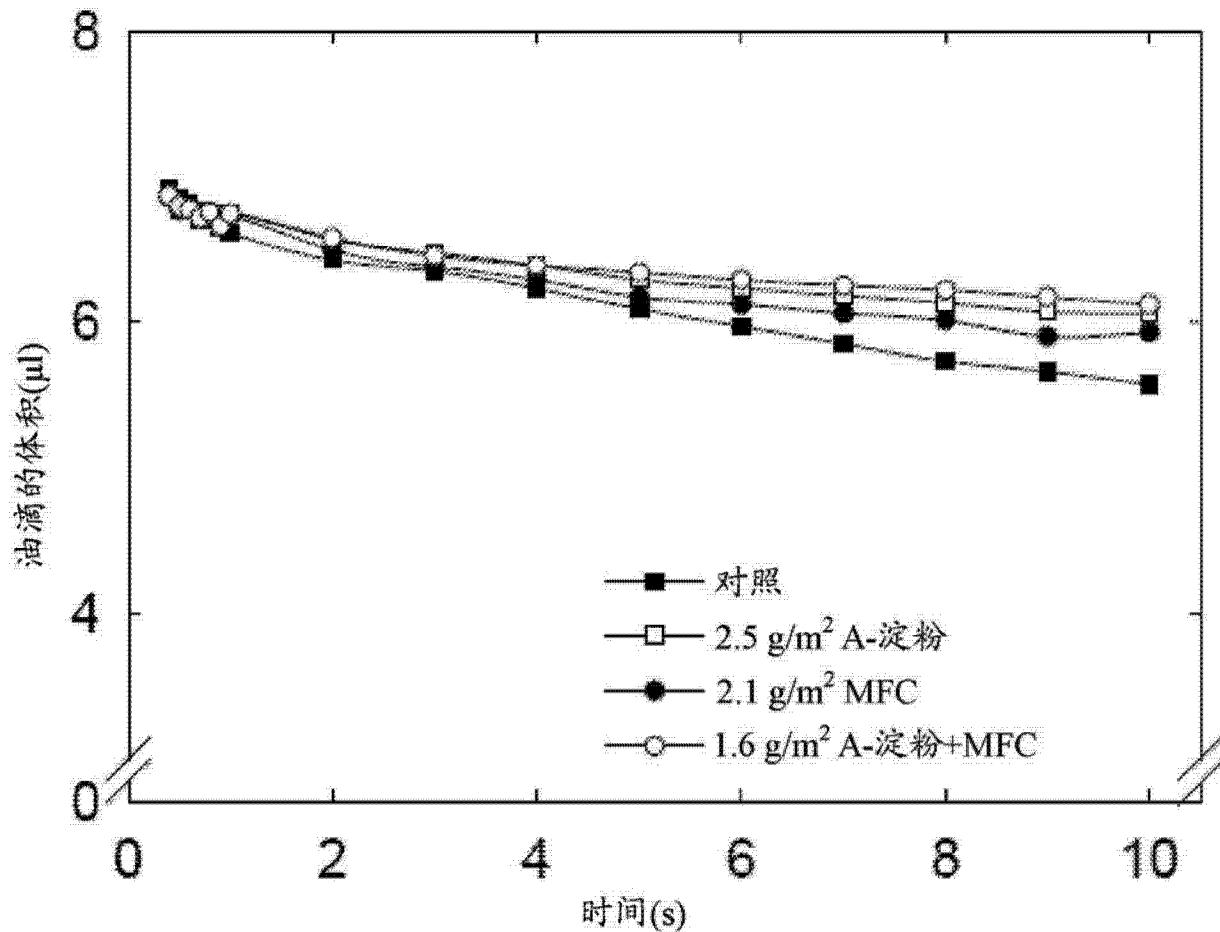


图 8

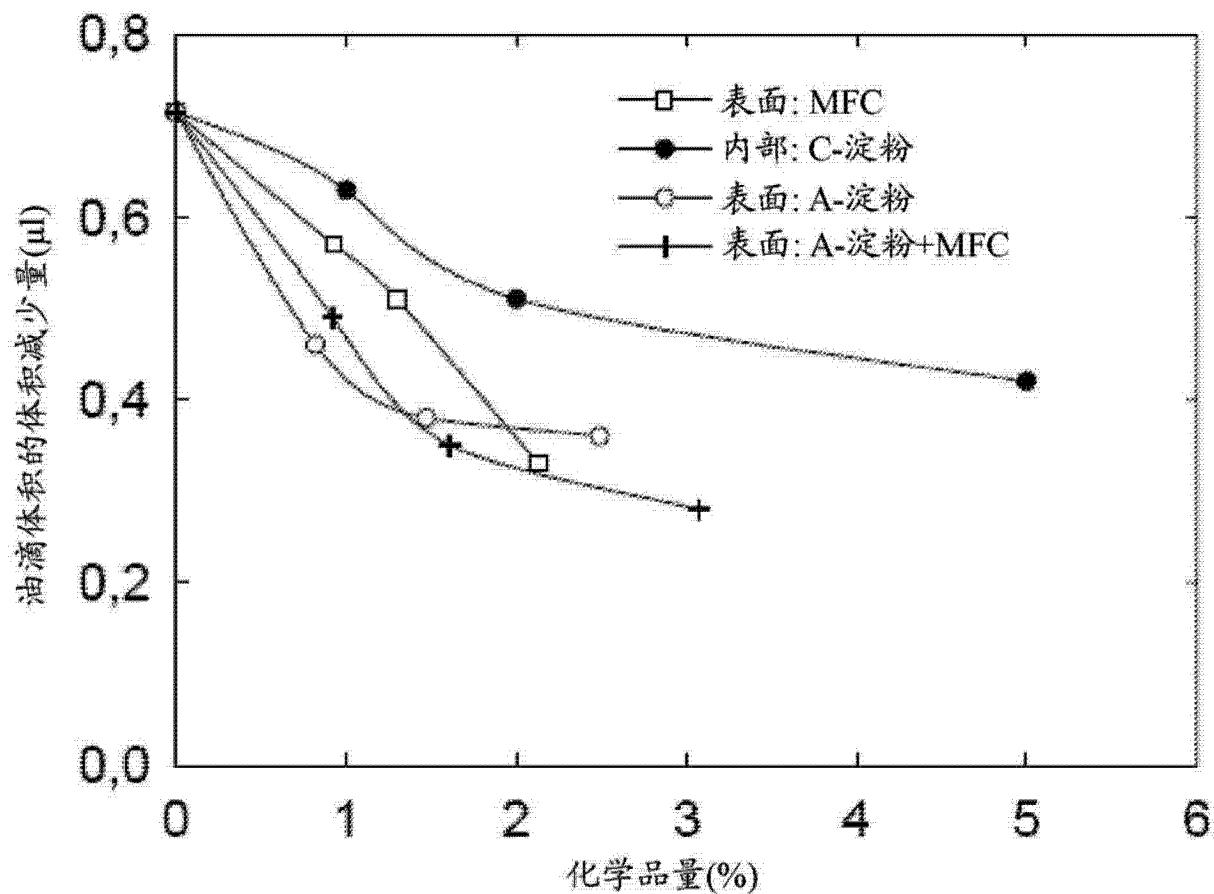


图 9

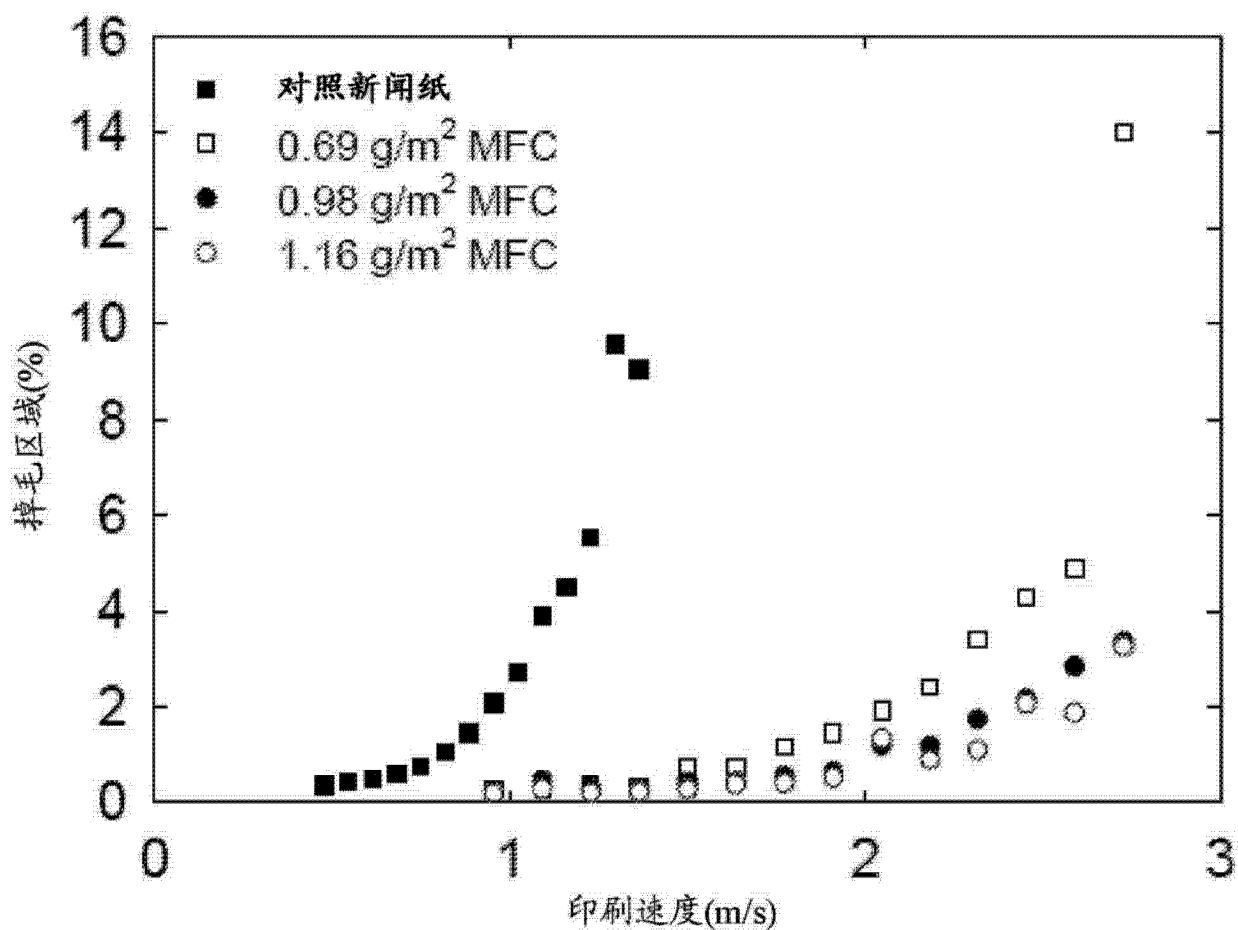


图 10

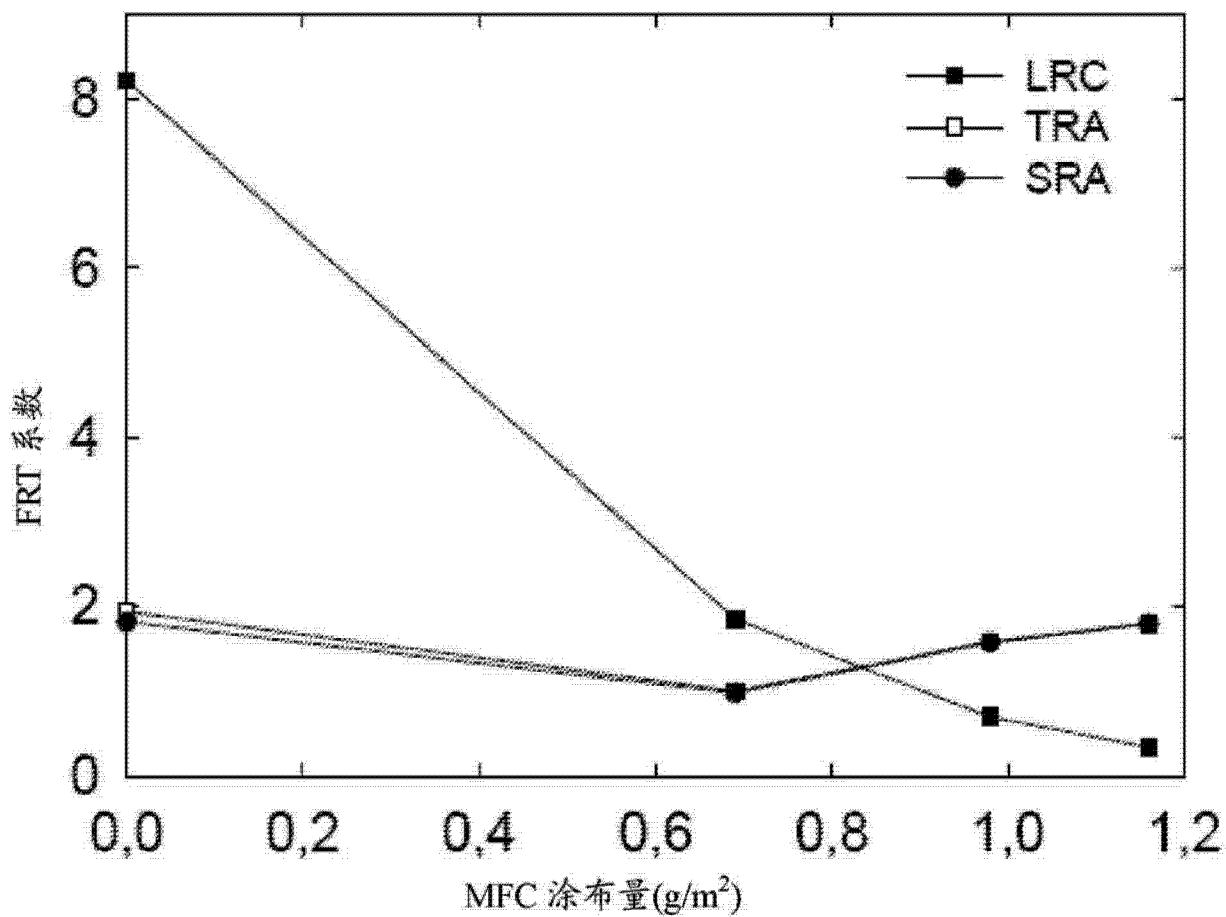


图 11

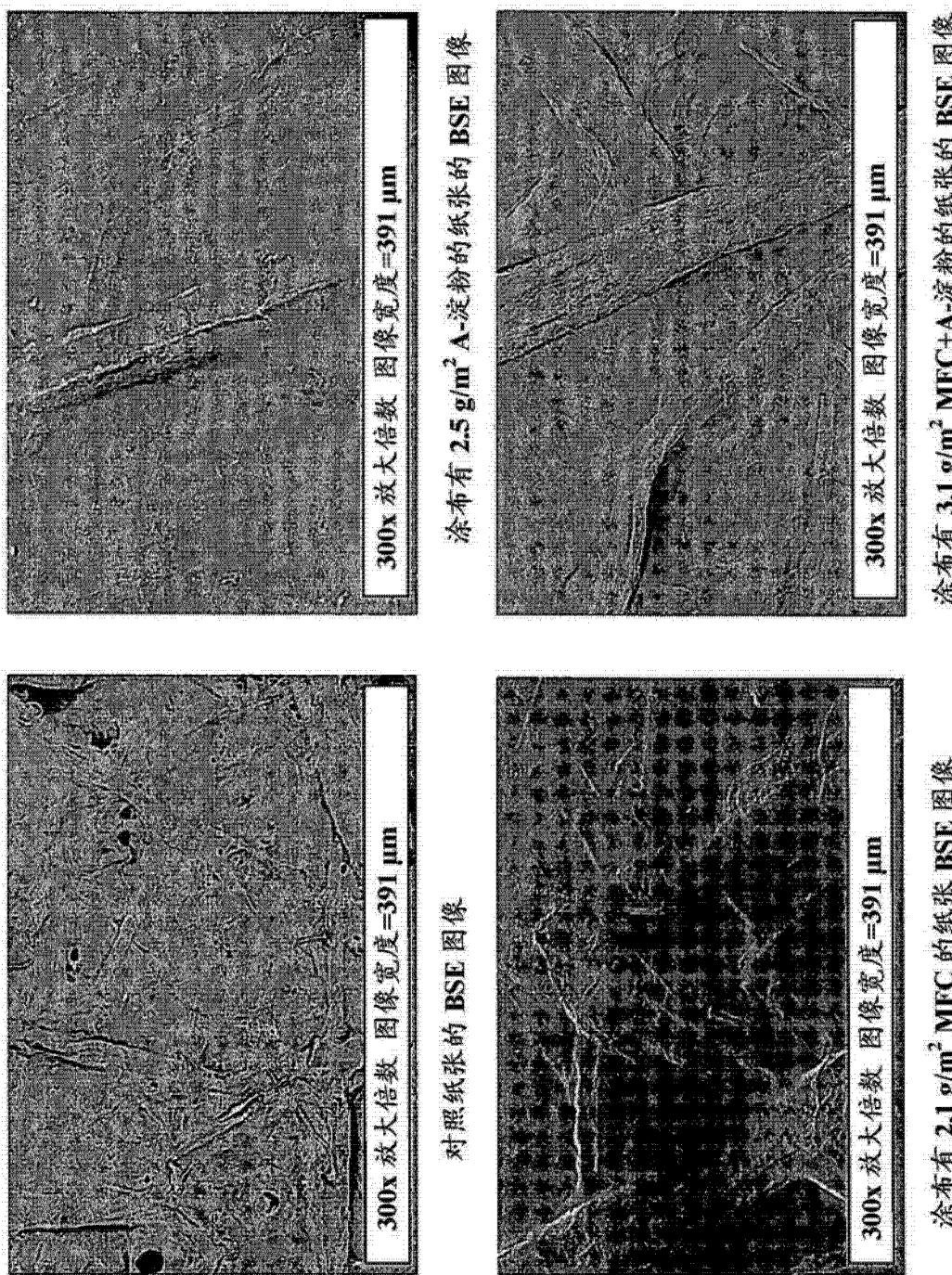


图 12

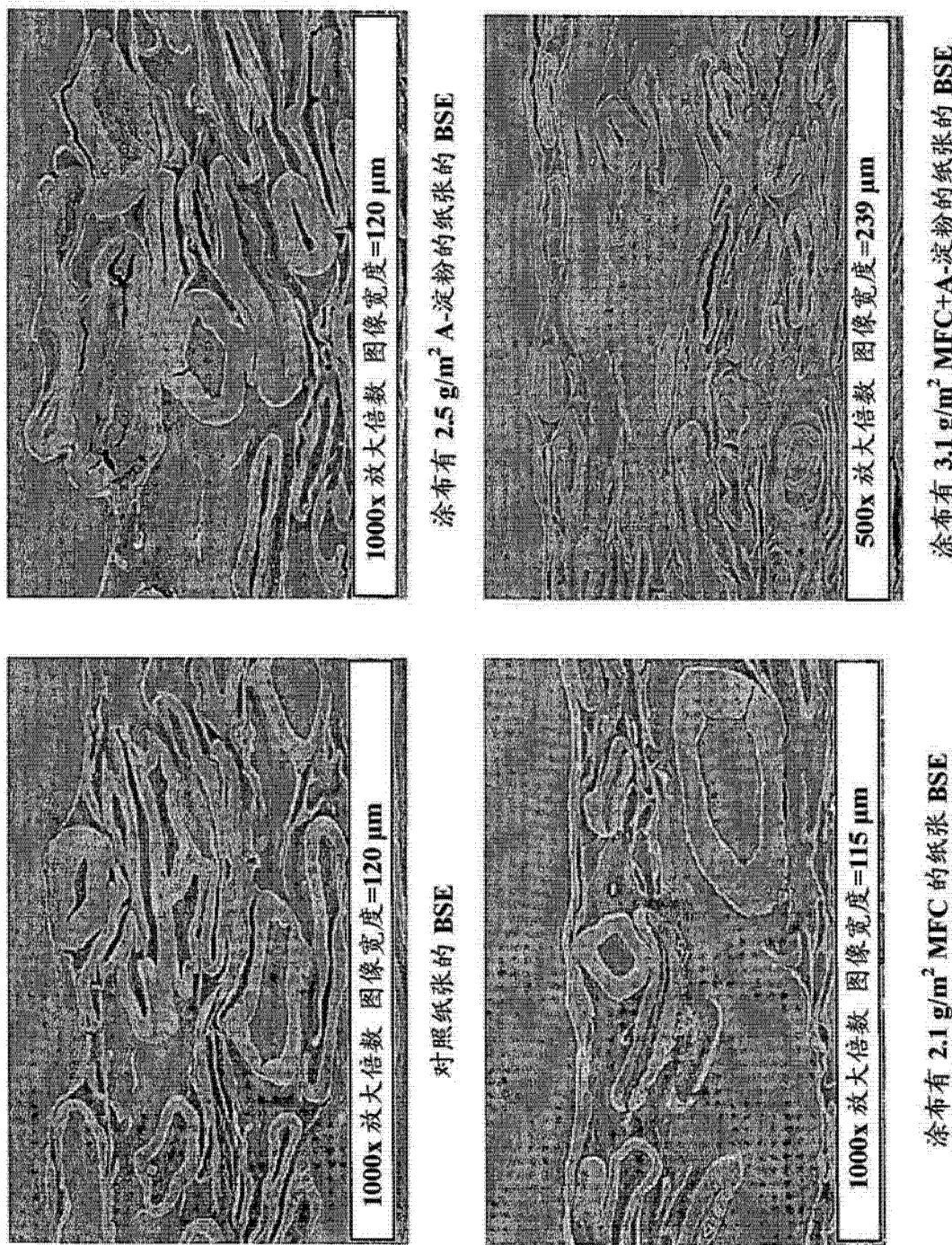


图 13