



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85107728

[51] Int.Cl⁴

B41M 5/00

[44] 审定公告日 1989年11月8日

[22] 申请日 85.10.22

[30] 优先权

[32] 85.6.12 [33] US [31] 743,756

[71] 申请人 纳舒厄公司

地址 美国新罕布什尔州03061纳舒厄

[72] 发明人 乔治·奥利维尔·朗拉斯

帕特·杨·鹤·王

B41M 5/10

约瑟夫·斯塔利·查普利克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 孙令华 李隼英

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 高固体含量的背面涂料

[57] 摘要

本发明涉及生产用于压感无碳复印(写)系统的高固体含量的羧甲基纤维素基“CB”涂料的配方。该配方含有羧甲基纤维素,成膜羧化丙烯酸树脂,有机交联剂,高价金属盐,含发色染料的油。涂料的固体含量至少是30%,粘度为50-5000厘泊。CB纸由于具有更好的释放效率,所以能改善计算机和点阵打印机上的图象质量,并能节省能量。

权 利 要 求 书

1. 一种用于压感记录元件的涂布纸，其在压力作用下释放出一种发色材料，其特征是该纸由一层表面涂有一种粘附的、干燥的、涂布重量大于3.00克/平方米的组合物，该组合物组成如下：

物质	份数(重量)
羧甲基纤维素	100
多价金属盐	4.4~12.2
成膜羧基化丙烯酸树脂	50~200
可与羧甲基纤维素及丙烯酸树脂反应的有机交联剂	10~150
矿物材料	100~500
溶于油溶剂中的发色染料	300~1,000

该组合物在施用前的非水物质含量为至少30% (重)，且在78℃下的布氏粘度为约50~5000厘泊。

2. 按权利要求1规定的涂布纸，其特征在于其中的羧甲基纤维素的取代度为0.65-1.8。

3. 按权利要求1规定的涂布纸，其特征在于其中的有机交联剂是聚酰胺-表氯醇。

4. 按权利要求1规定的涂布纸，其特征在于其中的成膜丙烯酸树脂是羧化的聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲脂的共聚物。

5. 按权利要求1规定的涂布纸，其特征在于，其中的所述矿物质的数量足以使非水物质含量至少为35%。

6. 按权利要求1规定的涂布纸, 其特征在于组合物中溶于油的染料百分含量为3%—12%。

7. 按权利要求1规定的涂布纸, 其特征在于其中的羧甲基纤维素的取代度为1.1—1.5, 其6%重量水溶液的粘度小于170厘泊。

8. 按权利要求1规定的涂布纸, 其特征在于含有下列物质:

物质	份数(重量)
羧甲基纤维素	100
多价金属盐	5~6
成膜羧基化丙烯酸树脂	60~100
可与羧甲基纤维素和丙烯酸树脂反应的有机交联剂	60~100
填充粒子	200~300
溶在油中的发色染料	600~800

高固体含量的背面涂料

本发明涉及压感记录元件（通常指无碳复写纸）的背面涂料成分，更具体一些，本发明涉及高固体含量的羧甲基纤维素钠（CMC）—基涂料配方，此涂料具有合适的涂布粘度；本发明同时也涉及了涂有此涂料的纸。

无碳复写纸是由两页或多页纸叠合起来的，单页纸的背面有一层含发色材料的涂料（通常称为背面涂料或“CB”），涂层是由含有发色材料的连续膜或微胶囊组成的。在使用中，接受纸页的正面与上层纸的背面是相互接触的，接受纸页的正面涂有可与发色材料相互作用的显色剂。当对上层纸施以局部压力时，含有发色剂的涂料就会破裂而使发色剂与下层纸上的共反应物或显色剂涂料接触并起化学反应。这样就在与施压点相对应的位置上显出可见的有色图象。因此，施加于上层纸的压力会在每一页其他叠和单页纸的正面产生相应的图象。

先有技术揭示了含有溶解在溶剂中的发色材料（也称为诱色剂或无色染料）的涂料生产工艺。以前的专利如美国第4397483号和第4082688号专利及英国(G.B)第1280769号专利描述了一种用于压感记录材料的含有羧甲基纤维素沉积物的背面涂料，此涂料含有一种油类溶剂和一种发色反应物。将这种含有发色反应物的油液在羧甲基纤维素钠水溶液中乳化，并加入一种金属盐以便使纤维素及以分散相存在于溶液中的染料油滴一起沉淀。然后将制得的乳化液涂在无碳复写系统的上层纸的背面并进行干燥。通常在乳化液中加入交联树脂以提高涂层的强度。

虽然这些涂料在经济上是可取的，但根据这些先有技术制得的高固

体含量的CB涂料稳定性很差，并且粘度太高，不适于目前使用的涂布设备和工艺。而低固体含量的涂料能耗太高并使干燥时间大大延长。因而我们期望有一种具有合适涂布粘度的高百分比固体含量的涂料。

对已知的CMC基涂料混合物仅用减少水量的方法来增加固体的含量是不可能的，因为这将会导致严重的流变性问题。CMC水溶液的特点是其粘度随CMC含量的增加而成指数地增加。因而，尽管简单地增加CMC含量可以生产快速干燥的涂料，但其优点却由于涂料的高粘度和由此而引起的极差的实用性而抵消了。

本发明的一个目的是提供一种改进的低粘度高固体含量的CB涂料，以便将其更好地涂于纸张或其它基材上；另一目的是提供一种固体含量高，水量低的涂料，从而提高干燥效率。本发明还有一个目的，即生产一种含水量低的涂料以节省人力和能源。另一目的是改进CB纸的发色剂释放效率，从而改进使用压感纸的电子计算机和点阵打印机上的图象质量。另一目的是提高CB纸的白度。本发明还有一个目的，即通过润湿纤维来减少纸基材的变形。另一目的是提供一种能在抄纸机上涂布的CB涂料。

我们发明了一种具有合适、稳定涂布粘度的高固体含量的CB涂料，以及改进的CB纸，这种涂料可用某种类型的CMC和下列物质进行制备，这些物质是丙烯酸树脂，有机交联剂和能诱发CMC沉淀的金属盐。用本发明的配方可制成一种高固体含量的涂料，它含有大约30%重量以上的无水材料并具有合适的涂布粘度，从而能最大限度地减少以前所遇到的很多CB涂料的问题。

该可涂布的涂料配方包括含有一种或多种发色剂的乳状油，乳液的连续相为以下物质的水溶液，它们是CMC（最好取代度在0.65—1.8之间的CMC钠），成膜丙烯酸树脂，多价金属盐，有机交联剂，和其它选用的组分，它们在配方的数量足以使其中的固体总含量至少为

30%重量，但最好为至少35%。其粘度要控制在布氏(Brookfield)粘度约50到约5000厘泊(CPS)之内，以适用于专用涂布设备，和某种选定的车速。这里所说的固体重量百分比包括配方中除水之外的所有组分，即包括涂料中的油和溶解的一种或多种染料。在较好的实施方案中，丙烯酸成膜树脂是一种羧化的聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的比例最好为2:1。有机交联剂最好是聚酰胺-表氯醇，或其它能使CMC和羧化丙烯酸树脂交联的树脂。较好的金属盐是硝酸铝。在本发明目前认为较好的实施方案中，所用的CMC具有较低的粘度(在6%的水溶液中为60-170厘泊)和高的取代度如1.1-1.5。

另一方面，本发明术包括一种改进的CB纸，此纸具有一层带有粘附的、干燥的上述涂料的纸幅，此涂料受压可释放出发色剂。此CB纸的特点是显象强度得到了改善，临界压力较低，成本较低。

附图给出了非涂布原纸，涂有低固体含量的先有技术涂料的纸和涂有本发明涂料的纸的反射读数，说明了依据本发明制造的CB纸的白度有了改善。

根据本发明，低粘度的、取代度在0.65-1.8之间的CMC是溶在水中的，CMC是从纤维素衍生出的阴离子水溶性聚合物。取代度是在每一脱水葡萄糖单位中取代羧甲基的平均数目，高取代度提高了CMC和其它水溶性组分的相容性，依据本发明所使用的CMC，最好是碱金属CMC如CMC钠(取代度1.1-1.5)表示每一脱水葡萄糖单位有1.1-1.5个羧甲基。

在此水溶液中加入一种丙烯酸成膜树脂，较好树脂是B·F古德里奇(Goodrich)公司制造的“Carbaset-514H”。这是一种羧化的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物，其比例最好为2:1。还有其它可以使用的树脂如罗曼·哈斯(Rohm & Haas)公司供应的

“ACRYSOL-WS-24”，这是一种丙烯酸丁酯和苯乙烯的羧化共聚物。

然后把染料的油溶液加到丙烯酸树脂—CMC溶液中。适用的染料和油溶剂在本领域中是众所周知的，较好的油——染料溶液含有碱性发色内脂或2-苯并(C)咪喃酮染料，它们是无色的或浅色的，当遇到酸性物质时，显示颜色，并且溶解在活性溶剂如烷基联苯中。虽然所应用的具体染料和油本身并不组成本发明的一部分，但在本发明的实施中所使用的染料最好应溶解在一种活性油中，其浓度为3%—12%重量。

在得到的两相混合物中，加入一种交联剂如阳离子水溶性的聚酰胺——表氯醇树脂。它将羧甲基纤维素和羧化丙烯酸水溶性成膜树脂交联起来。其它有用的交联剂包括甲醛供体树脂，如甲醛树脂，或密胺甲醛树脂。赫尔克里士(Hercules)公司制造的“Kymene 557H”是较好的交联剂，“Kymene 557H”是一种高效、阳离子型、湿强度树脂，用于酸或碱的环境中。CMC，丙烯酸树脂，和这种交联材料的合成。材料可以形成具有较好柔软性和强度的难溶于水的涂膜。据赫尔克里士(Hercules)公司研究报告的结果，Kymene和羟基，羧基反应，但主要还是和羧基反应。

其后，再把硝酸铝溶液(如低于5%重量浓度)加到乳液中，硝酸铝在本CB配方中是用来沉淀CMC的，最后，将作为填充材料的淀粉或其它粒子的悬浊液加入混合物。

所得到的涂料配方有一至少为30%的高固体含量。其粘度变化范围可能较宽，在具体应用中，可很容易地用减少水含量和/或使用较高粘度的CMC来控制粘度，对于气刀涂布，涂料粘度(在100转/分下，用布氏粘度计，4号杆测量)控制在50—250厘泊最好为60—100厘泊之间；辊式涂布，粘度应在50—120厘泊之间；刮刀涂布，在300—5000厘泊之间；棒式涂布，50—600厘泊。

所用的具体粘度取决于所用的涂布设备和涂布速度。

在较好的实施方案中，与先有技术相比，油和染料分散相与 C M C，有机交联剂连续相的比例有所提高，如在本发明的优秀 C B 纸中，分散相的质量与先有技术的情况相比增加了 35%。

将此配方的涂料涂在纸或其它基材的背面并干燥之，当用于无碳复印系统时，典型的涂布量约在 3.00 克/平方米以上（干重）。当对基材施加压力时，发色材料被油传送到下层纸上，此纸上面涂有的显色材料与无色染料作用，在施压的相应部位显出有色图象。

本发明涂料的主要成分包括取代度在 0.65—1.8 之间的 C M C，一种成膜羧化的丙烯酸树脂，一种有机交联剂和一种金属盐。通常，每使用 100 份 C M C（干重），则混合物须含有 50—200 份丙烯酸树脂，10—150 份交联剂，300—1000 份油和染料及 4.4—12.2 份金属盐。但最好是每 100 份 C M C，应有 60—100 份成膜树脂，60—100 份交联剂，600—800 份油和染料，5—6 份金属盐。如选用颗粒状填充物，每 100 份 C M C 应使用 100—500 份，最好为 200—300 份。

本发明的实施会带来和以前的配方相比很显著的优点。高固体含量，低粘度的 C B 涂料可用于较高速度的涂布机并且易于干燥，从而节省了大量能源。由于能以较少的批量就能得到同样的干燥涂料重量，所以本配方能提高涂料的生产率。此涂料的白度高于以前的 C M C 基 C B 涂料。同时由于提高了释放效率，从而能在低的复印（写）压力下获得图象。在本发明的涂料中，采用 C M C，羧化的丙烯酸树脂和交联剂，可生产出在很宽的粘度范围内具有可调节稳定流变性的水溶性涂料。

本发明可从以下的实例中得到进一步的理解，但它仅起说明作用，本发明并不受其限制。

实例 1：

一种高固体含量的兰标的CB涂料是根据下列步骤制取的，所有的比例都用份（重量）表示。制备下列溶液。

材料	份（重量）
配制液A	
H ₂ O	920·00
羧甲基纤维素	80·0
（取代度1·2，低粘度）①	
制得的溶液含固体8%	
配制液B	
油和染料②	1820·0
制得的溶液含固体4·7%	
配制液C	
淀粉填充悬浊液③	1000·0
制得的溶液含固体32·48%	

①“Na-CMCl2UL”由赫尔克里士（Hercules）公司供应。

②最好是820份去臭煤油〔由佩内洛（Penreco）公司供应〕和1000份烷基联苯〔科克（Koch）化学公司的“Suresol 290”〕和结晶紫内脂，“Cohikem XIV”〔希尔顿·戴维斯（Hilton Davis）公司供应〕一起使用。

③最好是含水；“CMC-7H”〔赫尔克里士（Hercules）公司供应〕；淀粉微粒（粒度大约为10—25微米）。

把120份羧化聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物（最好是“Carbaset 514H”）加到1300份制备液A中，然后再把600份制备液B加到上述混合液中，并搅拌直至完全变成乳浊液

为止。下一步，将100份聚酰胺表氯醇交联剂（最好是“Kymene 557H”）加入到乳浊液中。然后再将170份硝酸铝水溶液（固体含量为1.4%）慢慢加入1200.0份上述乳液中。这时，涂料固体含量为31%，布氏粘度在100转/分时为250厘泊（78°F，PH为5.9）。乳化油滴的粒度为2—10微米。最后加入300份制备液C，从而得到一种固体含量为32%，布氏粘度为200厘泊的涂料。

例2：

按下列步骤制备一种高固体含量的CB涂料。

制备液A—C按例1的方法制备，将120份聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物加到670份制备液A中，然后再加入600份制备液B，并搅拌。再加入480份聚酰胺—表氯醇交联剂，然后向1200份乳浊液中慢慢加入190份固体含量为1.4%的硝酸铝。此时涂料混合物温度为78°F，PH为5.6，固体含量为35%，布氏粘度为100厘泊，油滴粒度为2—10微米。最后将340份制备液C加入涂料混合物中，从而得到固体含量为35.4%，布氏粘度为90厘泊，搅拌5分钟后，粘度达到120厘泊。

例3

将125份羧化聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物加入765份制备液A中，然后再加入900份制备液B，并搅拌之。再加入400份聚酰胺—表氯醇交联剂。然后在1200份制得的乳液中慢慢加入160份硝酸铝溶液（固体含量为1.4%），此时，涂料的固体含量为42%，粘度为160厘泊，PH为5.8（温度78°F），油滴粒度为2—10微米。最后把220份制备液C加入涂料混合物中，从而得到固体含量为41%，粘度为130厘泊的涂料。

采用以上例子中所制备的涂料在实验室气刀涂布机上对白色原纸进

行涂布，预期涂布重量为 4.8—5.2 克/平方米，粘度为上述测量值。同样采用先有技术的涂料在相同的涂布重量下进行对比试验。为了便于说明问题，把例 3 中的涂料实验数据和先有技术涂料的实验数据对比列出：

1. 发色剂的释放效率

把涂有试验涂料的纸条与涂有显色剂的接受纸条重叠起来，使这样重叠的两纸条在压力固定的压光棍之间通过。

用有反射测光仪的密度计测取接受纸非显象区的读数，并在压光后 60 秒，测取接受纸上显象区同样的读数。

每种情况测得的显象强度 (Image Intensity) 用下列方法计算：

$$\text{显象强度} = \frac{\text{显象区读数}}{\text{非显象区读数}} \times 100\%$$

(显象强度值越低，则显象越浓越强)

试验结果如下：	显象强度
先有技术的涂料	50.0
例 3 的涂料	45.6
	$n = 4$

2. 涂料的褪色

未涂布原纸和试验涂料的反射读数采用迈纳特 (Minolta) II 型色度仪来测定。在每一个实验中，把 6 张重叠的纸放在测试头下，每张纸的测试面都面向测头

得到的读数如下

	<u>L</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
未涂布纸	+94.000	-0.65	+4.45
用先有技术涂料涂布的纸	+93.200	-1.65	+9.9

用例3涂料涂布的纸 + 93.235 -1.15 + 6.325

把测得的“a”“b”值描在本说明书的附图中，其中，圆圈代表未涂布纸，正方形表示用先有技术涂料涂布的纸，三角形代表例3涂料的涂布纸。

数据表明例3的涂料在颜色方面比先有技术的涂料更接近于白色原纸（这是所期望的）。

本发明在不背离其发明精神的前提下可以其他形式实施，因而具有在下列权利要求范围内的其他实施方案。

申请号 85 1 07728
Int. Cl. B41N 5/00
审定公告日 1989年11月8日

