

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811484.4

[51] Int. Cl.

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100408345C

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03811484.4

[30] 优先权

[32] 2002.3.19 [33] US [31] 60/365,587

[86] 国际申请 PCT/US2003/008346 2003.3.19

[87] 国际公布 WO2003/080733 英 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.19

[73] 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

[72] 发明人 D·R·弗鲁格 D·米绍斯

[56] 参考文献

EP0759365A1 1997.2.26

EP1016546A2 2000.7.5

EP0685344A2 1995.12.6

EP0586846A1 1994.3.16

EP1008457A1 2000.6.14

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

涂布喷墨记录片材以及用于制备该片材的涂料组合物

[57] 摘要

描述一种包含较低含碱量的胶态二氧化硅的涂料组合物, 和由此种涂料制备的喷墨记录片材。该涂料组合物包含基料和胶态二氧化硅, 例如, 具有约 1 ~ 约 300nm 的平均粒度。本发明低碱胶态二氧化硅含有氨、多分散胶态二氧化硅或二者。优选该胶态二氧化硅的粒度分布是, 中值粒度介于 15 ~ 100nm, 并且 80% 颗粒分布在从约 30 到 70nm 的范围。现已发现, 由此种胶态二氧化硅制备并施加到传统喷墨记录片材基材上的涂层将提供至少 30 的沿 60° 的镜面光泽, 以及在 1:1 或更高的二氧化硅固体/基料固体之比条件下优异的适印性。

1. 一种喷墨记录片材, 它包含基材及其上的至少一种涂层, 所述至少一种涂层(a)具有至少 30 的沿 60°的镜面光泽, (b)含有胶态二氧化硅, 所述二氧化硅具有至少等于 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和的二氧化硅固体与碱金属之比, 其中 SSA 是胶态二氧化硅的比表面积, 而 AW 是碱金属的原子量, 以及(c)基料, 其中胶态二氧化硅固体和基料固体在涂层中以至少 1:1 的重量比(b):(c)存在。

2. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中(b):(c)的比值介于约 6:4 ~ 约 4:1。

3. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅含有至少 0.16 wt% 氨。

4. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中二氧化硅固体/碱金属的比值至少是 $-0.30SSA+207$ 之和。

5. 权利要求 4 的喷墨记录片材, 其中碱金属是钠。

6. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅的固体与碱金属离子之比至少是 150。

7. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅的平均粒度介于约 1 ~ 约 300 nm。

8. 权利要求 1 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅还含有氨。

9. 一种喷墨记录片材, 它包含基材及其上的至少一种涂层, 所述至少一种涂层(a)具有至少 30 的沿 60°的镜面光泽, (b)含有胶态二氧化硅, 所述二氧化硅具有至少是 $AW(-0.013*SSA+9)$ 之和的二氧化硅固体与碱金属之比, 其中 SSA 是胶态二氧化硅的比表面积, 而 AW 是碱金属的原子量, 以及(c)基料, 其中胶态二氧化硅固体和基料固体在涂层中以至少 1:1 的重量比(b):(c)存在, 且其中胶态二氧化硅的粒度分布是, 其中值粒度介于 15 ~ 100 nm, 而 80% 颗粒的粒度分布在从至少约 30 到约 70 nm 的范围。

10. 权利要求 9 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅还含有氨。

11. 权利要求 9 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅的二氧化硅固体/碱金属的比值至少是 $-0.30SSA+207$ 之和。

12. 权利要求 11 的喷墨记录片材, 其中碱金属是钠。

13. 权利要求 9 的喷墨记录片材, 其中胶态二氧化硅的固体与碱

金属离子之比至少是 150。

14. 一种涂料组合物，它包含

(a) 胶态二氧化硅，其二氧化硅固体与碱金属之比至少是 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和，其中 SSA 是胶态二氧化硅的表面积，而 AW 是碱金属的原子量，以及

(b) 基料，

其中 (a) 和 (b) 在涂层中以至少 1:1 的固体重量比存在，且其中胶态二氧化硅的粒度分布是，其中值粒度介于 15~100 nm，而 80% 颗粒的粒度分布在从至少约 30 到约 70 nm 的范围。

15. 权利要求 14 的涂料组合物，其中 (a) 比 (b) 的固体比介于约 6:4 ~ 约 4:1。

16. 权利要求 14 的涂料组合物，其中胶态二氧化硅含有至少 0.16 wt% 氨。

17. 权利要求 14 的涂料组合物，其中二氧化硅/碱的比值至少是 $-0.30SSA+207$ 之和。

18. 权利要求 14 的涂料组合物，其中固体与碱之比至少是 150。

19. 一种涂料组合物，它包含

(a) 胶态二氧化硅，且二氧化硅固体与碱金属离子之比至少是 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和，其中 SSA 是胶态二氧化硅的表面积，而 AW 是碱金属的原子量，以及

(b) 基料，

其中 (a) 和 (b) 在涂层中以至少 1:1 的固体重量比存在。

20. 权利要求 19 的涂料组合物，其中胶态二氧化硅还含有氨。

涂布喷墨记录片材以及用于制备该片材的涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂布喷墨记录片材以及用于制备该片材的涂料组合物。具体地说，本发明涉及适合制备具有良好适印特性的有光喷墨片材的涂料组合物。

背景技术

[0002] 喷墨印刷方法是众所周知的。此种系统以各种不同密度和速度将墨滴喷射到片材，例如，纸上。当采用多色喷墨系统时，此种方法在非常靠近的区域喷射大量性质和吸水速率各异、颜色各异的彩色油墨。的确，此类多色系统设计得能提供模拟照相成象的图象，此类图象要求高分辨率和色域。因此，喷墨记录片材必须能吸收高密度油墨，能使沉积的彩色鲜艳和清晰，其吸收速度应促使快干，吸收油墨以使之不扩散或涂污，产生光滑图象的效果。

[0003] 为满足这些目标，人们已经向纸涂料中加入高孔隙率颜料，例如，多孔二氧化硅。二氧化硅基涂布体系在满足适印性目标上是成功的。然而，要获得这些性能并产生传统照相体系中看到的典型非消光或有光表面效果却难以达到。上述多孔颜料通常具有高于 1 cc/g 的孔隙率并具有大于 1 μm 的平均粒度。此种粒度和孔隙率增加了最终涂层的表面粗糙度，从而使入射光发生偏转，将其散射，从而使涂层消光。

[0004] 为提高此种涂层的光泽，在由上述多孔颜料制备的受墨层上面设置第二光泽层。此种罩面层由固有光泽基料体系组成，或者由含有基料和粒度小得多的无机氧化物颗粒，例如，传统胶态二氧化硅的层制成。胶态二氧化硅在后一种方法中趋于强化表面涂层的受墨特性，但粒度又不大到足以导致表面变形。然而，胶态颗粒在高浓度下具有聚集倾向，从而导致罩面层瑕疵和表面粗糙，并从而降低光泽。因此，当在罩面光亮层中采用胶态二氧化硅时，一直采用较低二氧化硅浓度（即，低胶态固体：基料固体比）。

[0005]最近发现,较低碱金属离子,如钠,含量的胶态二氧化硅在较高固体含量涂料制剂中不聚集。去离子胶态二氧化硅就是这样一种例子。所谓“去离子的”通常指的是,任何离子,例如,碱金属离子,例如,钠,已被从胶态二氧化硅溶液中去除到,按照诱导偶合等离子体(ICP)技术测定,在胶态二氧化硅中存在小于 1000 ppm 碱金属离子的程度。此种胶态二氧化硅由 W.R. Grace 公司, -Conn. 以商品名 Ludox® TMA 市售供应,在 25℃ 具有 5.0 的 pH 值。由此种胶态二氧化硅制备的涂层光亮并具有特定领域可接受的适印性。然而,它们不具有其它喷墨市场领域所要求的优异适印性。

[0006]因此,若能增加这些罩面层中的固体无机氧化物的含量以进一步改善适印性,那将是相当可心的。的确,若能采用具有至少 1:1 的颜料/基料固体比,更优选采用颜料/基料比高达 4:1 的涂层以达到优异适印性,与此同时却又保持可接受的光泽则将是可心的。

发明内容

[0009]本发明提供一种包含基材及其上至少一个涂层的喷墨记录片材,所述至少一个涂层(a)具有至少 30 的沿 60° 的镜面光泽,(b)含有胶态二氧化硅,其含有氨并具有至少等于 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和的二氧化硅固体与碱金属之比,其中 SSA 是胶态二氧化硅的比表面积,而 AW 是碱金属的原子量,以及(c)基料,其中胶态二氧化硅固体和基料固体在涂层中以至少 1:1 的重量比(b):(c)存在。

[0010]优选的是,(b):(c)的比值介于约 6:4 ~ 约 4:1。

[0011]优选的是,胶态二氧化硅含有至少 0.16 wt% 氨(NH₃)。

[0012]更优选的是,二氧化硅固体与碱金属之比至少是 $-0.30SSA+207$ 之和,并且碱金属是钠。

[0013]更优选的是,胶态二氧化硅的固体/碱金属离子的比值至少是 150。

[0014]优选的是,胶态二氧化硅的平均粒度介于约 1 ~ 约 300 nm。

[0015]本发明另一种实施方案是一种喷墨记录片材,它包含基材和其上的至少一个涂层,所述至少一个涂层(a)具有至少 30 的沿 60° 的镜面光泽,(b)含有胶态二氧化硅,其具有至少是 $AW(-0.013*SSA+9)$ 之和的二氧化硅固体与碱金属之比,其中 SSA 是胶态二氧化硅的比表

面积,以及(c)基料,其中胶态二氧化硅固体和基料固体在涂层中以至少 1:1 的重量比(b):(c)存在,且其中胶态二氧化硅的粒度分布是,其中值粒度介于 15~100 nm,而 80%颗粒的粒度分布在从至少约 30 到约 70 nm 的范围。

[0016]优选的是,该实施方案的胶态二氧化硅还包含氨。

[0017]优选的是,胶态二氧化硅的二氧化硅固体与碱金属之比至少是 $-0.30(SSA)+207$ 之和,并且碱金属是钠。

[0018]优选的是,胶态二氧化硅的固体/碱金属的比值至少是 150。

[0019]本发明的目的又是一种涂料组合物,它包含(a)胶态二氧化硅,其二氧化硅固体与碱金属之比至少是 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和,其中 SSA 是胶态二氧化硅的比表面积,而 AW 是碱金属的原子量,以及(b)基料,其中(a)和(b)在涂层中以至少 1:1 的固体重量比存在,且其中胶态二氧化硅的粒度分布是,其中值粒度介于 15~100 nm,而 80%颗粒的粒度分布在从至少约 30 到约 70 nm 的范围。

[0020]优选的是,涂料的(a)与(b)的固体之比介于约 6:4~约 4:1。

[0021]优选的是,胶态二氧化硅含有至少 0.16 wt%氨(NH₃)。

[0022]更优选的是,二氧化硅固体与碱金属之比至少是 $-0.30SSA+207$ 之和,并且固体/碱的比值至少是 150。

[0023]本发明另一种涂料组合物实施方案包含(a)一种胶态二氧化硅,其含有氨并具有至少等于 $AW(-0.013SSA+9)$ 之和的二氧化硅固体与碱金属之比,其中 SSA 是胶态二氧化硅的表面面积,而 AW 是碱金属的原子量,以及(b)基料,其中(a)与(b)在涂层中以至少 1:1 的固体重量比存在。

[0024]现已发现,此种特别低碱的胶态二氧化硅不仅提供光亮涂层,而且它们还提供具有良到优的适印性的涂层。

附图说明

[0007]图 1 表示本发明优选实施方案中使用的多分散胶态二氧化硅的粒度分布。

[0008]图 2 表示胶态二氧化硅的二氧化硅固体含量与碱金属之

间的比例对含胶态二氧化硅涂层达到的光泽值的影响。

具体实施方式

[0025]所谓术语“胶态二氧化硅”，系指源于这样的分散体或溶胶的较小二氧化硅颗粒，其中颗粒经历较长时间也不从分散体中沉降。此种颗粒的粒度通常小于 1 μm 。平均粒度介于约 1 ~ 约 300 nm 的胶态二氧化硅及其制备方法在技术上是熟知的。参见，美国专利 2,244,325; 2,574,902; 2,577,484; 2,577,485; 2,631,134; 2,750,345; 2,892,797; 和 3,012,972。平均粒度介于 5 ~ 100 nm 的胶态二氧化硅更为优选且一般地为本发明所优选。胶态二氧化硅可具有介于 9 ~ 约 2700 m^2/g 的表面面积(按 BET 法测定)。市售供应的胶态二氧化硅的二氧化硅含量从约 20%到约 50 wt%二氧化硅不等。

[0026]大多数胶态二氧化硅溶胶含有碱。该碱一般是选自周期表 IA 族的碱金属氢氧化物(锂、钠、钾等的氢氧化物)。大多数市售的胶态二氧化硅溶胶含有氢氧化钠，它们至少部分地源于制造胶态二氧化硅使用的硅酸钠，尽管也可加入氢氧化钠，以稳定溶胶从而防止胶凝化。

[0027]本发明胶态二氧化硅溶胶具有比市售供应的胶态二氧化硅溶胶显著低的碱金属离子含量。这可通过计算胶态二氧化硅溶胶的二氧化硅固体与钠的重量比来说明，正如在公式 1 中所示。图 2 显示，可接受的光泽可从胶态二氧化硅溶胶利用下式获得：

$$\text{式 1、SiO}_2/\text{碱金属} \geq \text{AW}(-0.013 \cdot \text{SSA} + 9)$$

$\text{SiO}_2/\text{碱金属}$ 是胶态二氧化硅溶胶中二氧化硅固体与碱金属含量之间的重量比。AW 是碱金属的原子量，例如，锂是 6.9，钠是 23，钾是 39，且 SSA 是胶态二氧化硅颗粒的比表面积， m^2/g 。当碱金属是钠时， $\text{SiO}_2/\text{碱金属}$ 比至少是 $-0.30\text{SSA} + 207$ 之和。

[0028]去离子(的)胶态二氧化硅的二氧化硅固体/碱金属的比值落在这一范围并适合本发明使用。所谓“去离子的”指的是，任何金属离子，例如，碱金属离子，例如，钠，已被从胶态二氧化硅溶液中去除了该胶态二氧化硅具有公式 1 所示二氧化硅固体/碱金属比值的程度。去除碱金属离子的方法是众所周知的，包括与适当离子交换树脂进行离子交换(美国专利 2,577,484 和 2,577,485)，渗析(美国专利

2, 773, 028)和电渗析(美国专利 3, 969, 266)。

[0029]如上面指出, 本发明一种实施方案包含氨。含氨胶态二氧化硅及其制造方法是技术上公知的。参见 Ralph K. Iler 的《二氧化硅化学》John Wiley & Sons, 纽约(1979) pp. 337~338。扼要地说, 含钠胶态二氧化硅是采用传统条件制备的。残余钠离子随后与碱, 例如, 铵离子进行交换。典型含氨实施方案含有至少 0.01 wt%, 优选 0.05~0.20 wt%氨, 其中氨含量按照下面将要描述的技术测定。含氨胶态二氧化硅由 W.R. Grace 公司-Conn. 以商品名 Ludox® AS-40 市售供应。某些市售供应含氨胶态二氧化硅具有合适的固体/碱之比, 因此本身就适合。其它实施方案可通过具有较高碱含量的胶态二氧化硅的去离子处理, 随后加入氨来制备。

[0030]另一种适合本发明的去离子胶态二氧化硅是所谓多分散胶态二氧化硅。“多分散”在这里的定义是指某种颗粒的分散体, 其粒度分布中的中值粒度介于 15~100 nm, 并且具有比较大的分布跨度。优选的分布是, 80%颗粒分布在从至少 30 nm 直至最高 70 nm 的粒度范围。该 80%范围是用从采用下面将要描述的 TEM-基粒度测定法产生的 d_{90} 粒度中减去 d_{10} 粒度获得的差值来衡量的。该范围也称作“80%跨度”。多分散颗粒的一种实施方案的粒度分布偏向粒度小于中值粒度的粒度一边。结果, 该分布具有位于那一区域的一个峰值和大于中值的“尾部”粒度。参见附图 1。涵盖 80%颗粒的跨度的下限和上限粒度可分别为中值的-11%~-70%和 110%~160%。一种特别合适的多分散二氧化硅的中值粒度位于 20~30 nm 的粒度范围, 而 80%颗粒则介于 10~50 nm 之间, 即, 分布的 80%具有 40 nm 的跨度。这一实施方案可通过市售多分散二氧化硅按照前面描述的技术去离子来制备。

[0031]另外还含有氨的去离子多分散二氧化硅也是合适的。可向按照前面描述的技术的去离子多分散二氧化硅中加入氨。

[0032]上面提到的涂料基料可以是制造纸涂料通常使用的那些。基料不仅粘合胶态二氧化硅而形成膜, 而且给光泽-提供层和基材之间的界面或有光层与基材之间的任何中间受墨层提供胶粘性。

[0033]水溶性基料适合本发明使用并且例如可以是淀粉衍生物, 例如, 氧化淀粉、醚化淀粉或磷酸酯淀粉; 纤维素衍生物, 例如, 羧甲基纤维素或羟甲基纤维素; 酪蛋白、明胶、大豆蛋白、聚乙烯醇或

其衍生物;聚乙烯基吡咯烷酮、马来酞树脂,或共轭二烯型共聚物胶乳如苯乙烯-丁二烯共聚物或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物;丙烯酸聚合物胶乳,例如,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物;乙烯基型聚合物胶乳,例如,乙烯-酸酐乙烯酯共聚物;这些各种各样聚合物以含官能团如羧基基团的单体进行官能团改性的聚合物胶乳。含水胶粘剂如热固性合成树脂如三聚氰胺树脂或脲醛树脂;丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物树脂,例如,聚甲基丙烯酸甲酯;或合成树脂型粘结剂,例如,聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛或醇酸树脂,也可使用。胶乳形式不溶于水的基料也适合。

[0034]基料可利用传统混炼机和混合机与胶态二氧化硅混合。诸组分可在环境条件下合并并混合。

[0035]如上面指出,可心的是,胶态二氧化硅固体与基料固体以(二者之间)较高比例存在于涂料中。特别可心的是,胶态二氧化硅与基料固体以至少 1:1 的比例存在,更优选 6:4 ~ 4:1 重量比。该比例可高达 9.9:1。胶态二氧化硅比基料固体的比例在这里也称作颜料与基料之比。现已发现,较高二氧化硅:基料的比例给最终受墨涂层片材提供好的适印性,同时也提供有利的机械性能。

[0036]也可心的是,在本发明涂料组合物中包括附加组分。本发明涂料可含有一种或多种下列组分:分散剂、增稠剂、流动改进剂、消泡剂、抑泡剂、脱模剂、发泡剂、渗透剂、着色染料、着色颜料、荧光增白剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防腐剂、防尘剂、防水剂和湿强度剂。

[0037]本发明含氨或多分散胶态二氧化硅的一部分也可由一种或多种其它胶态物质替代,只要胶态二氧化硅和其它材料的组合中存在的碱离子总量不升高到使二氧化硅固体/碱金属之比小于 $AW(-0.013 \cdot SSA + 9)$ 之和的水平,并且附加的胶态物质数量不妨碍对最终涂层所要求的整体光泽和/或适印性。这些其它胶态材料不仅包括胶态二氧化硅,也包括二氧化钛、氧化锆等。此种附加无机氧化物胶态颗粒有时可作为填料加入。

[0038]本发明的涂层已证明具有,根据 BYK Gardner 测定仪器,至少 30 的沿 60° 光泽。优选的本发明涂层具有,在 6:4 胶态二氧化硅/

基料比例条件下,至少40,更优选至少80的光泽;优选在4:1胶态二氧化硅/基料比下,至少50,优选至少70的光泽。本发明的涂层已证明具有在4:1颜料/基料比下,至少90的光泽。

[0039]合适制备本发明喷墨记录片材的基材可以是技术上使用的典型基材。合适的基材包括重量介于约40~约300 g/m²的那些。该基材可以是由各种各样方法和机器,例如长网造纸机、圆网造纸机或双长网造纸机制备的。基材通过其主要组分的混合来生产,包括:传统颜料和木浆,例如包括,化学浆、机械浆和废纸浆,连同各种各样添加剂当中的至少一种,包括粘结剂、施胶剂、固定剂、得率改进剂、阳离子剂和纸强度-增加剂。其它基材包括透明基材、织物等。

[0040]另外,基材也可以是采用淀粉或聚乙烯醇施胶-压制的纸张。基材也可以是其上带有固着涂层的基材,例如,在基础纸上已经具有初步涂层的纸。基础纸也可具有在本发明涂料施涂之前就涂上去的受墨层。

[0041]包含胶态二氧化硅、基料和任选添加剂的涂料可在基材制造过程中被在线地施涂上去,或者在基材制成以后离线地涂布。涂料可采用传统涂布技术施涂,例如,空气刀涂布、辊涂、刮涂、缠绕棒涂布、帘涂、模涂和采用计量施胶的压机的方法。产生的涂层可在环境室温干燥,采用热空气干燥方法、加热表面接触干燥或辐射干燥来完成干燥。就典型而言,本发明涂料组合物以及任何任选的中间层按照1~50 g/m²的涂布量,更常见按2~20 g/m²涂布。

[0042]下面的例子显示具有良好适印性的有光喷墨记录片材可基本上由基材和一个本发明的层制成。然而,某些情况下可心的是,在本发明光泽提供层与基材之间放上另一层,也就是受墨层,以提高最终片材的适印性。

[0043]合适的受墨层是例如,在美国专利5,576,088中公开的那种,在此收作参考。扼要地,合适的受墨层包含基料,如上面列举的水溶性基料,以及受墨颜料。此类颜料包括无机白颜料如轻质碳酸钙、重质碳酸钙、碳酸镁、高岭土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸锌、缬白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、合成无定形二氧化硅、胶态二氧化硅、氧化铝、胶态氧化铝、假勃姆石、氢氧化铝、锌钡白、沸石、水解埃洛石或氢氧化镁、或者有机颜

料,例如,苯乙烯型塑料颜料、丙烯酸塑料颜料、聚乙烯、微胶囊、脲醛树脂或蜜胺树脂。适合受墨层的颜料具有介于 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ (按光散射测定) 的平均粒度和 $0.5 \sim 3.0 \text{ cc/g}$ 的孔隙体积,优选 $1.0 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ 的孔隙体积,根据氮气孔隙度测定法测定。为获得具有高油墨吸收性的喷墨记录片材,优选的是,受墨层中的颜料含有至少 30% (体积) 粒度至少是 $1.0 \mu\text{m}$ 的颗粒。

[0044] 本发明的优选实施方案和操作模式已在上面说明书正文中做了说明。虽然本发明意在要求对所公开的特定实施方案的保护,然而却不应认为仅限于这些内容,因为它们只拟作为举例说明而不具有限制性。因此,在不偏离本发明精神的前提下本领域技术人员可制定出各种变换方案和修改。

[0045] 另外,本说明或权利要求中给出的任何数字范围,例如,代表一组特定性质、条件、物理状态的那些以及百分数都应从字意上包括如此列举的任何范围的任何子范围。

说明性实施例

[0046] 下面列举和/或前面指出的参数按如下所述测定:

平均粒度——除非另行指出,否则是采用公式 $d_n = 3100/\text{SSA}$ 确定的数均粒度,其中 d_n 是平均粒度,单位为纳米,SSA 是下面定义的比表面积。

中值粒度——是采用电子显微镜(TEM)测定的数量加权中值。

光泽——采用预先用透明膜校准的 BYK Gardner micro-TRI-gloss 仪器测定。光泽值是从 60° 的反射角测定的光泽值。

碱金属(例如,Na)含量——基于碱金属离子含量的百分率,采用电感耦合等离子体-原子发射(ICP-AES)光谱术测定。首先将样品在环境条件,例如, 25°C 和 75% 相对湿度下,溶解在氢氟酸和硝酸(30/70 重量比)中,然后再用此法。测定前,让样品溶解 16 h。

二氧化硅固体含量——在 205°C 的 Ohaus 炉中测定,固体含量测定的终点取为样品重量在 60 s 内改变小于 0.01 g 时。

比表面积——采用与氮气吸附测得的表面积相关的滴定方法,正如 G.W. Sears Jr., 《分析化学》卷 28, p. 1981 (1956) 中给出的。

适印性(或印刷质量)——通过观察印刷图象中的绿、蓝和红着色

方块的外观来评估, 图象由 Epson Stylus 900 彩色印刷机, 在涂层采用 37℃ 暖气流干燥后制备的。观察的方法如下:

评估每种颜色的颜色均一性和渗色。根据这两种评估的综合评定如下:

优=全部颜色显得均一, 并且没有流到印刷区域以外的情况。

良=诸颜色不是全都均一并在至少一种色块中发生渗色。

差=颜色显得不均一并且至少一种颜色发生油墨搅混; 还有严重的渗色。

氮含量——按照传统滴定技术用盐酸确定。

实施例

实施例 1 (比较例)

[0047] 一种多分散胶态二氧化硅 (6.40 g; 50 wt% 固体, 中值 22 nm, 以及 80% 颗粒跨度, 约 40 nm), 其比表面积 70 m²/g 并且二氧化硅固体/钠的比值 179, 被放入到烧杯中并以 9.49 g DI (去离子) 水稀释。向其中加入 5.16 g 由 Air Products 公司供应的 Airvol-523 聚乙烯醇 (15.5 wt% 溶液)。混合物在环境条件下进行掺混。配成的制剂被涂布到聚酯薄膜^{*}上成为 100 μm 湿膜, 其中采用 TMI 涂布器 (K control 涂布器), 采用 8 号棒。涂层进行干燥并测定光泽。获得的涂层具有 3% 沿 60° 的光泽。同样组分按类似的方式但以各种不同其它颜料/基料比例混合而制成涂层, 随后干燥并测定光泽。这些测定值也一并载于表 1。该结果本可根据公式 1 推测出来, 根据该式, SiO₂/Na 必须至少是 186 才能获得可接受的光泽。

实施例 2

[0048] 实施例 1 的多分散二氧化硅以阳离子交换树脂去离子至 pH 3.0 ~ 3.5。氢氧化铵加入到胶态二氧化硅溶胶中直至 pH 值达到 9.1, 并以去离子水将溶胶调节成含有 40% 二氧化硅的溶胶。获得的二氧化硅的固体/钠离子之比是 308。10.0 g 该溶胶放入到烧杯中, 并以 9.86 g 去离子水稀释。向其中加入 6.45 g Airvol-523 (15.5 wt% 溶

^{*} 制剂涂布在杜邦公司生产的 MelinexTM-534 聚酯不透明白色薄膜上。

液)。获得的制剂涂布在聚酯薄膜上并干燥。获得的涂层具有 76%沿 60°的光泽。同样组分按类似的方式但以各种不同颜料/基料比例混合而制成涂层，并测定光泽。这些测定值也一并载于表 1。

实施例 3

[0049] 实施例 1 的多分散胶态二氧化硅利用类似于美国专利 2,892,797 的方法，在此将其内容收作参考，进行铝稳定化处理。制成的胶态二氧化硅溶胶随后去离子至 pH3.0~3.5，并以去离子水调节成含 40%二氧化硅的溶胶。该胶态二氧化硅的 SSA=70 m²/g，其 SiO₂/碱的比值，308。10.0 g 此种溶胶放入到烧杯中并用 9.86 g 去离子水稀释。向其中加入 6.45 g Airvol-523(15.5 wt%溶液)。获得的制剂涂布在聚酯薄膜上并干燥。获得的涂层具有 51%沿 60°的光泽。同样组分按类似的方式但以各种不同颜料/基料比例混合而制成涂层，并测定光泽。这些测定值也一并载于表 1。

实施例 4(比较例)

[0050] Ludox® HS-40(7.77 g, 40 wt%固体)，其二氧化硅固体/钠离子之比为 131、比表面积 220 m²/g，被放入到烧杯中，并以 11.4 g 去离子水稀释。向其中加入 6.67 g Airvol® 523(15.5 wt%溶液)。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 3%沿 60°的光泽。同样组分按类似的方式但以各种不同颜料/基料比例混合而制成涂层，并测定光泽。这些测定值也一并载于表 1。这样的结果本可从公式 1 预测到，根据该式，SiO₂/Na 必须至少是 141 才能获得可接受的光泽。

实施例 5

[0051] 7.777 g Ludox® AS-40(氨含量 0.16%)，其 SSA=135、二氧化硅固体/钠离子的比值 674，被放入到烧杯中，并以 7.668 g 去离子水稀释。向其中加入 4.960 g Airvol® 523(15.5 wt%溶液)。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 90%沿 60°的光泽。

实施例 6(比较例)

[0052] Ludox® TMA(34 wt%固体)，其比表面积为 140 m²/g、二

氧化硅固体/钠离子之比为 572, 被稀释到 15 wt% 固体。13.33 g 该溶液与 4.3 g Airvol® 523 (15.5 wt% 溶液) 进行混合。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 85% 沿 60° 的光泽。这样的结果本可从公式 1 预测到, 根据该式, SiO_2/Na 必须至少是 165 才能获得可接受的光泽。

实施例 7 (比较例)

[0053] Ludox® SM (13.70 g; 30 wt% 固体), 其比表面积为 $345 \text{ m}^2/\text{g}$ 、二氧化硅固体/钠离子之比为 72, 被放入到烧杯中并以 6.71 g 去离子水稀释。向其中加入 6.63 g Airvol® 523 (15.5 wt% 溶液)。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 3% 沿 60° 的光泽。此种比较低的光泽与公式 1 一致, 根据该公式, SiO_2/Na 必须大于或等于 104 才能得到可接受的光泽。

实施例 8

[0054] 实施例 1 的多分散胶态二氧化硅 (30 g; 50 wt% 固体) 放入到烧杯中。在搅拌下慢慢加入 Amberlite® 120 (plus) 离子交换树脂, Rohm & Haas 的产品 (氢形式) 直至胶态二氧化硅的 pH 值降低到 $\text{pH}=2.6$ 。该 pH 值借助加入少量离子交换树脂而维持 1 h 不变。随后, 树脂通过过滤与胶态二氧化硅分离。6.01 g 上面制备的材料 (50 wt% 固体), 其二氧化硅固体/钠离子的比值为 333, 放入到烧杯中并以 11.21 g 去离子水稀释。向其中加入 4.84 g Airvol® 523 (15.5 wt% 溶液)。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 76% 沿 60° 的光泽。此种高光泽与公式 1 一致, 根据该公式, SiO_2/Na 必须大于或等于 186 才能得到可接受的光泽。将该结果与实施例 2 值的结果相对照, 在实施例 2 中, 用含氨胶态二氧化硅获得了优异的适印性结果, 因此该实施例还表明氨对采用本发明获得的适印性具有有利的影响。

实施例 9

[0055] Ludox® HS-40 (30 g; 40 wt% 固体) 胶态二氧化硅, 其比表面积 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 并且二氧化硅固体/钠离子的比值为 131, 放入到烧杯中。在搅拌下慢慢加入 Amberlite® 120 (plus) 离子交换树脂, Rohm &

Haas 的产品(氢形式)直至胶态二氧化硅的 pH 值降低到 pH=2.6。该 pH 值借助加入少量离子交换树脂而维持 1 h 不变。随后,树脂通过过滤与胶态二氧化硅分离。7.51 g 上面制备的材料(40 wt%固体),其二氧化硅固体/钠离子的比值为 388,放入到烧杯中并以 9.76 g 去离子水稀释。向其中加入 4.90 g Airvol® 523(15.5 wt%溶液)。配成的制剂涂布在聚酯薄膜上。获得的涂层具有 72%沿 60°的光泽。此光泽与公式 1 一致,根据该公式, SiO_2/Na 必须大于或等于 141 才能得到可接受的光泽。

实施例 10(比较例)

[0056] 实施例 1 的多分散二氧化硅的 pH 利用 1 wt%氨溶液提高到 pH=10.5。7.96 g 上面制备的材料放入到烧杯中并以 9.26 g 去离子水稀释。向其中加入 4.84 g Airvol® 523(15.5 wt%溶液)。配制的制剂涂布在聚酯薄膜上并干燥。获得的涂层具有 6%沿 60°的光泽。这表明去离子而不是加氨,将影响到本发明在光泽上的表现。

表 1

实施例	含量或重量比			不同胶态二氧化硅/基料固体下的光泽					在 4:1 下的 适印性
	%SiO ₂	%Na	SiO ₂ /Na	1:4	4:6	6:4	7:3	4:1	
1 (比较例)	50 ¹	0.28	179	92	89	32	~	3	~
2	40 ²	0.130	308	~	81	84	80	76	优
3 (比较例)	40 ³	0.130	308	~	~	~	73	51	良
4 (比较例)	40 ⁴	0.304	131	95	71	8	~	3	~
5	40 ⁵	0.0594	674	92	94	92	92	90	良
6 (比较例)	34 ⁶	0.0594	572	~	~	~	88	85	差
7 (比较例)	30	0.415	72	~	~	3	~	3	~
8	50	0.150	333	~	~	77	~	76	良
9 (比较例)	40	0.103	388	~	~	75	~	72	差
10 (比较例)	50	0.26	179	~	~	~	~	6	~

~表示没有测定

¹ 中值粒度是 22nm; SSA=70 m²/g
² 中值粒度是 22nm; SSA=70 m²/g
³ 中值粒度是 22nm; SSA=700 m²/g
⁴ 平均粒度是 12nm; SSA=220 m²/g
⁵ 平均粒度是 22nm; SSA=135 m²/g
⁶ 平均粒度是 22nm

适印性：根据绿色、蓝色和红色的外观的相对等级；
Epson 900 打印机。

实施例 11

[0057] Ludox® HS-40 利用 Amberlite® 120 plus 离子交换树脂, Rohm & Haas 的产品, 去离子至 pH=3.0~3.5。按照下表 2 给出的数量加入 NaOH。加入 1%NH₄OH 直至最终 pH 达到 9.1。随后, 按照类似于前面实施例中所描述的方式制备涂层, 其中每一种固体比是 80/20=颜料/Airvol-523 (P/B=4.0)。对每一种去离子和/或 NaOH 改性的胶态二氧化硅的样品, 还测定其钠离子含量、SiO₂ 固体含量和 Na₂O。结果和所获固体含量/碱金属离子之比载于下表 2 中。这些比值及其对应的光泽标绘在图 2 中。表 2 和图中给出的光泽值是沿 60°测定的。

表 2

NaOH (g)	光泽	%Na	%SiO ₂	SiO ₂ /Na	%Na ₂ O
0	88	~	~	~	~
0.8	87	~	~	~	~
1.61	89	~	~	~	~
3.23	90	~	~	~	~
4.84	91	~	~	~	~
6.46	91	~	~	~	~
8.07	89	0.141	24.1	170.9	0.190
9.10	86	0.150	25.5	170.0	0.202
10.02	70	0.157	23.5	149.7	0.212
11.73	29	0.167	23.3	139.5	0.225
13.44	5	0.180	23.2	128.8	0.243

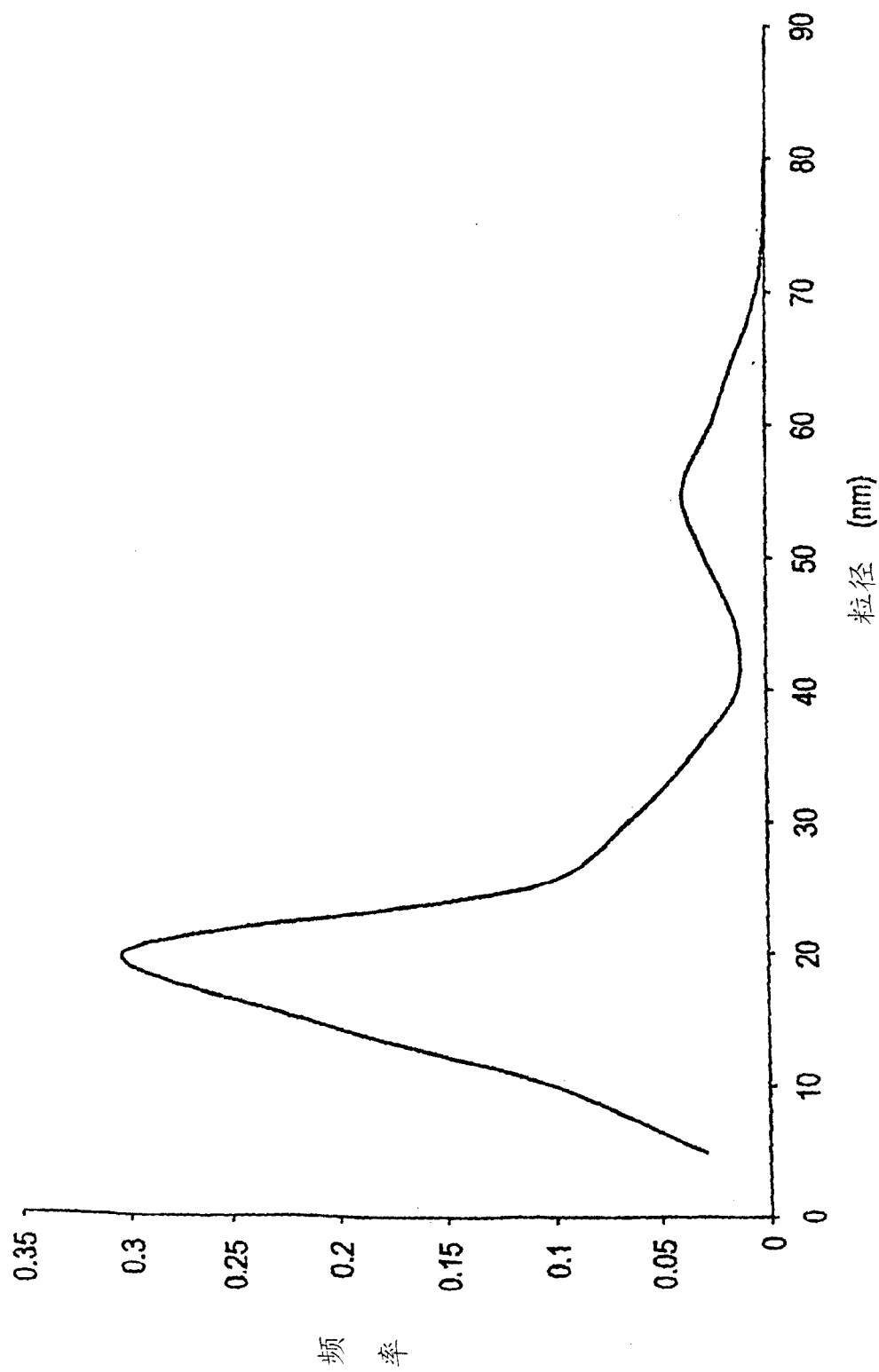


图 1

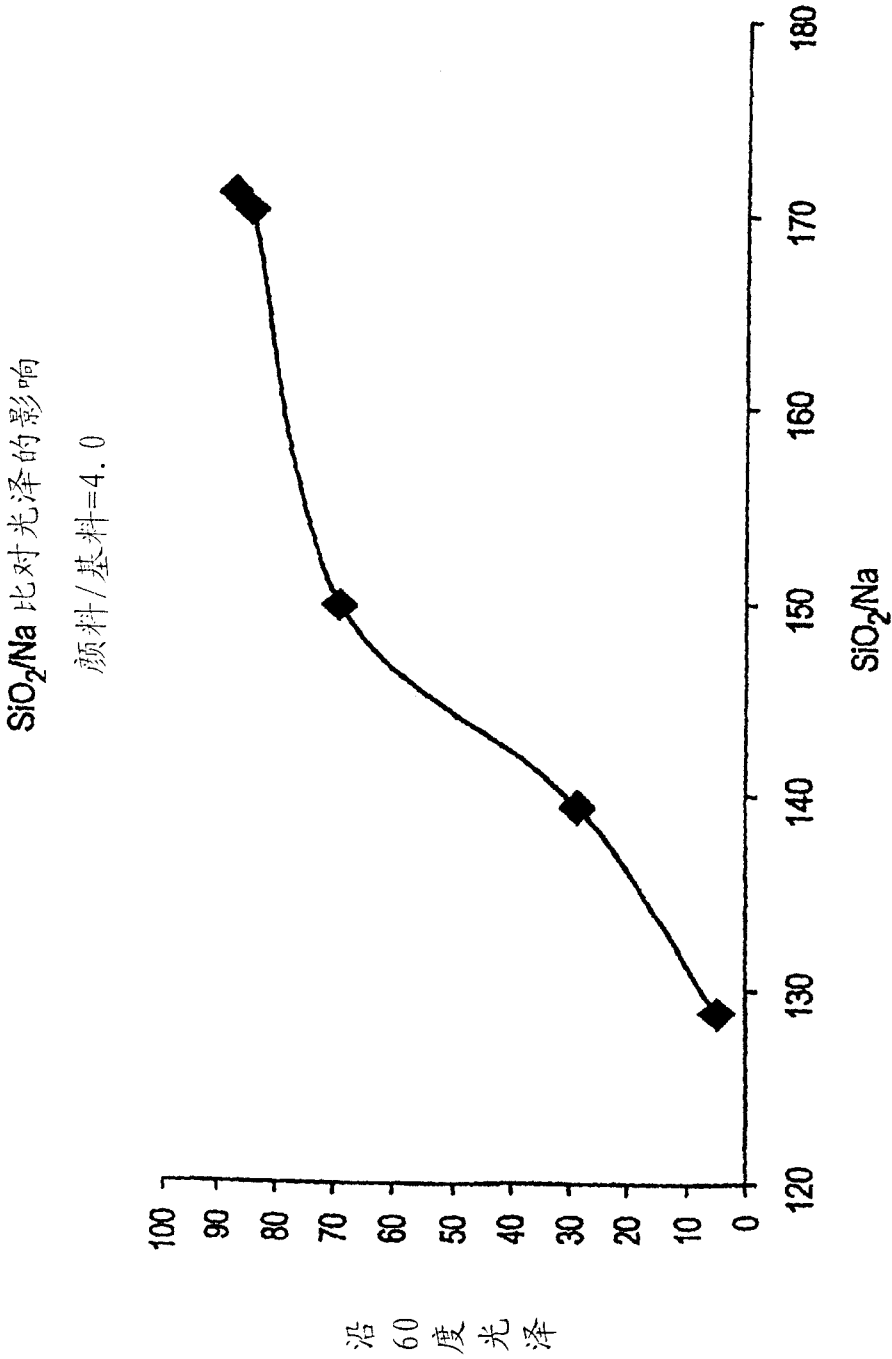


图 2