[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 15/12 (2006.01)
D21H 11/16 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812660.2

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100519936C

[22] 申请日 2002.4.24 [21] 申请号 02812660.2

[30] 优先权

[32] 2001. 4.24 [33] FI [31] 20010846

[86] 国际申请 PCT/FI2002/000341 2002.4.24

[87] 国际公布 WO2002/092909 英 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.24

[73] 专利权人 M－真实公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 P·西莱纽斯 J·默伊罗宁

M·莱斯克莱

[56] 参考文献

US5223090A 1993.6.29

GB628603A 1949.9.1

EP0791685A2 1997.8.27

US5824364A 1998.10.20

US6156118A 2000.12.5

JP11－508331T 1999.7.21

US5914190A 1999.6.22

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

涂覆的纤维网及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及涂覆的纤维网及其制备方法。 根据本发明，涂覆的纤维网含有含填充剂的，在至少一个表面上有含颜料的涂层的基网。 基网的填充剂至少部分由在其表面上沉积了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维组成。 该填充剂含有平均厚度小于 5μm、通过精制和筛分植物纤维得到的纤维素或木质纤维素原纤维。 通过本发明得到明显的好处。 在复合填充剂的帮助下，纤维网的形成可明显改善，同时不影响其牢固性，这样就可以得到特别光滑的涂覆基质。 表面的光滑性也可得到提高。另外，填充剂的细粒载体部分不会过分进入纤维骨架。 基于以上原因，甚至少量的涂覆就可得到好的遮盖和质量，从而提高了效益。

1. 涂覆的纤维网，其包括含有填充剂的基网，基网的至少一个表面具有含颜料的涂料层，其特征在于基网填充剂至少部分由其上沉淀了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维组成，其中所述填充剂的量为基网纤维材料的17.8-22.4wt%，其中原纤维对应于通过50目筛和/或平均厚度为0.01至5μm且平均长度为10至1500μm的部分。

2. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于填充剂含有平均厚度小于5μm、通过精制和筛分植物纤维制备的纤维素或木质纤维素原纤维。

3. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于光散射物质颗粒为碳酸钙，草酸钙，硫酸钙或硫酸钡。

4. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于基于填充剂的量，光散射物质颗粒的量占原纤维量的比例为0.0001至95wt%。

5. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于基于纸的重量，光散射物质颗粒的量占原纤维量的比例为0.1至60wt%。

6. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于基于填充剂的量，光散射物质颗粒的量占原纤维量的比例0.1至90wt%。

7. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于基于填充剂的量，光散射物质颗粒的量占原纤维量的比例为60至80wt%。

8. 根据权利要求1的纤维网，其特征在于基于纸的重量，光散射物质颗粒的量占原纤维量的比例为0.5至50wt%。

9. 根据权利要求1-8中任一项的纤维网，其特征在于所述纤维网用碳酸钙，石膏，硅铝酸盐，高岭土，氢氧化铝，硅酸镁，滑石，二氧化钛，硫酸钡，氧化锌或合成颜料涂覆。

10. 根据权利要求1-8中任一项的纤维网，其特征在于含有其上沉淀了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维的填充剂构成了基网填充剂重量的10至100wt%。

11. 根据权利要求1-8中任一项的纤维网，其特征在于所述纤维网是涂覆的、含木材或不含木材纸张。

12. 一种制备纤维网的方法，根据这一方法，含有颜料的涂覆层

被涂覆到含纤维材料基网的至少一个表面上，其特征在于从纤维材料浆液形成基网，并向其中加入含有其上沉淀了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维的产物作为填充剂，其中所述填充剂的量为基网纤维材料的 17.8-22.4wt%，所述原纤维对应于通过 50 目筛和/或平均厚度为 0.1 到 10μm 且平均长度为 10 至 1500μm 的部分。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征所述填充剂含有通过精制并筛分植物纤维得到的平均厚度小于 5μm 的纤维素或木质纤维素原纤维。

14. 根据权利要求 12 或 13 的方法，其特征在于所述填充剂中至少 80%的光散射颜料颗粒附着在原纤维上。

15. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于在造纸机中用含有颜料的涂覆混合物涂覆基网。

涂覆的纤维网及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种涂覆的纤维网，其包括含有填充剂的基网，基网的至少一个表面具有含颜料的涂料层。

这类纤维网通常含有基网和填充剂，在至少一个表面上有含颜料的涂层。

本发明还涉及一种制备涂覆的纤维网的方法，其中含有颜料的涂覆层被涂覆到含纤维材料基网的至少一个表面上。

背景技术

纸张和板材的可印刷性－印刷表面和印刷过程的性质－可通过用不同矿物涂料涂覆纸张得到改善。涂覆的目的是覆盖纸张和板材的纤维及纤维簇，并通过这些手段，降低表面的粗糙度及表面孔的尺寸。涂料通常由颜料和粘合剂以及各种添加剂组成。

纸张的可涂覆性，即基纸被涂料覆盖的能力，随着日益提高的对轻质纸张的需求变得更加重要。尽管覆盖可能受到涂覆混合物性质及涂覆方式的影响，但基纸的质量也是重要的。好的结构和光滑度以及适宜的不透气性和孔隙度是影响可涂覆性的最重要的因素，特别是在需要用少量的涂料得到好的质量时。待涂覆的纤维网通常含有填充剂。填充剂通过填充纤维间的空隙改善纸张的结构。同样网的不透明性也可通过填充剂得到改善。

芬兰专利说明书 100729 公开了一种造纸填充剂，其含有在微粒表面上沉淀碳酸钙颗粒形成的多孔聚集体。根据该专利说明书，这种新型填充剂的特征在于碳酸钙沉淀在通过精制纤维素纤维和/或机械纸浆纤维形成的微粒纤维上。微粒部分的粒径分布主要对应于 P100 的筛网部分。

基于所述专利说明书，可以提高碳酸钙在纸张中的含量，从而纸张的克数可以在不改变纸张其他重要特性的前提下得到降低。出版物的结果是基于实验室的纸张，分别根据标准 SCAN－C26：76 和 SCAN－M5：76 测量得到的数据。出版物中未提及纸张的可涂覆性。

发明内容

根据本发明，现在发现，令人十分吃惊的是通过用上述填充剂填充纸张或板材网或相应的纤维网，不仅纸张的其他重要特性保持不变，而且纤维网的可涂覆性得到显著改善。

另外，在本发明范围内还发现，其他至少部分由纤维素或木质素原纤维组成，并在其上沉淀了光散射物质颗粒的填充剂也可用作填充剂。这些颗粒典型地为在水相中沉淀的无机盐，如碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡和草酸钙。

更具体地说，本发明提供了一种涂覆的纤维网，其包括含有填充剂的基网，基网的至少一个表面具有含颜料的涂料层，其特征在于基网填充剂至少部分由其上沉淀了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维组成，其中于光散射物质颗粒沉淀在原纤维上，原纤维对应于通过 50 目筛和/或平均厚度为 0.01 至 5μm 且平均长度为 10 至 1500μm 的部分。。

本发明提供了一种制备纤维网的方法，根据这一方法，含有颜料的涂覆层被涂覆到含纤维材料基网的至少一个表面上，其特征在于从纤维材料浆液形成基网，并向其中加入含有其上沉淀了光散射物质颗粒的纤维素或木质纤维素原纤维的产物作为填充剂，其中使用一种填充剂，填充剂的光散射物质颗粒已沉淀在原纤维上，所述原纤维对应于通过 50 目筛和/或平均厚度为 0.1 到 10μm,平均长度为 10 至 1500μm 的部分。

本发明提供了显著的优点。因此，发现由原纤维和矿物颜料组成的复合填充剂可使基纸的涂覆性优于目前市售的填充剂可达到的特性。由于本发明所用复合填充剂可令人吃惊地显著改善纤维网的结构而不影响其牢固性，因此可通过本发明方法得到非常光滑的涂覆基质。表面的光滑度也可提高。另外，基于微粒的载体部分使基纸的表面更为致密，从而涂料不会过多透入纤维网络中。基于以上原因，甚至少量的涂料也可提供好的遮盖性和高质量的涂覆，从而提高成本效益。

以下，本发明将通过详细的描述与一些工作实施例得到更详尽的检验。

具体实施方案

在以下实施例中，本发明所用填充剂基于得自化学纸浆的原纤维。在此，化学纸浆指这样的纸浆，该纸浆经化学品蒸煮处理脱除了纤维素纤维中的木质素。根据一个优选的实施方案，原纤维得自硫酸盐工艺或另一个碱性制浆工艺所得纸浆的精制。除化学纸浆的原纤维外，本发明还可用于调节得自化学机械和机械纸浆的原纤维。

典型地，纤维素或木质纤维素原纤维的平均厚度小于 5μm，通常小于 1μm。原纤维的特征在于满足至少一个下述标准:

a. 其对应于可通过 50 目（或优选，100 目）筛网的部分；和

b. 其平均厚度为 0.01－10μm（优选最大为 5μm，特别是最大为 1μm）且平均长度为 10－1500μm。

原纤维的原材料，即，基于纤维素或其他纤维的微粒，通过在纸浆精制机中击打而被纤维化。所需部分可以在需要时使用筛网分离出来，但微粒不总是需要筛分。适合的原纤维部分包括 P50－P400 的筛网部分。优选使用带有槽刀片的精制机。

填充剂中的光散射材料颗粒为无机或有机盐，其可在水介质中由其源物质沉淀形成。这样的化合物包括碳酸钙、草酸钙、硫酸钙、硫酸钡及其混合物。物质颗粒沉淀在原纤维上。无机盐化合物的量占原纤维量的比例，以填充剂的量计算为大约为 0.0001－95wt%，优选约 0.1－90wt%，最适合地为约 60－80%，以纸的重量计算约为 0.1－80wt%，优选约 0.5－50 wt%。

以下，本发明具体参考 FI 专利说明书 100729 所述产品来进行检验，但很清楚，通过适当改变光散射颜料的原材料，本发明可适用于上文所述其他产品。

填充剂通过将矿物颜料沉淀在由纤维素纤维和/或机械纸浆纤维制备的细粒原纤维表面上制得。例如，碳酸钙沉淀可通过如下方法进行: 将可能含有固体氢氧化钙的氢氧化钙水溶液，和至少部分溶于水的含有碳酸根离子的化合物（如碳酸钠或碳酸铵）送入原纤维的水浆中。也可将二氧化碳气体引入到水相中，其在氢氧化钙存在下产生碳酸钙。其形成象珍珠链一样的碳酸钙晶体聚集体，它们通过原纤维，即细线保持在一起，且在其中碳酸钙颗粒沉淀在细粒原纤维上并附着在其上。细粒原纤维与碳酸钙一同形成珍珠链一样的串，且碳酸钙聚集体基本组成了堆叠的珍珠线。在水（浆）中聚集体的有效体积对纸

浆的比与用作填充剂的传统碳酸钙的相应比例相比非常高。此处“有效体积”指颜料所需体积。

聚集体中碳酸钙颗粒的直径约为 0.1－5μm，典型地约 0.2－3μm。特别地，原纤维对应于 P50（或 P100）至 P400 筛网的筛过部分。填充剂中至少 80%，优选最高至 90%的光散射颜料附着在原纤维上。

纸浆用本身已知的方法浆化（典型的固体含量约为 0.1－1%）并涂布到筛网上。上述填充剂加入纤维浆中最适宜的方法是加入纸张或板材机械的进料盒中，通常其量为纸浆纤维的约 1－100wt%。换言之，填充剂的量可高至等于或大于实际纸浆的量。原则上，也可能生产一种基网，基网的纤维材料全部由填充剂的原纤维组成，这就意味着本填充剂可成为基网纤维材料的 1 至 100wt%。

纸浆在纸张或板材机械中网络化以形成纸张或板材网。纤维网被干燥并涂覆并可能进行进一步加工，如研光。

涂覆可通过一次涂覆或两次涂覆进行，因此涂覆色可作为一次涂覆混合物和所谓预涂覆和表面涂覆混合物。也可能进行三次涂覆。通常，本发明涂覆色含有至少一种颜料或颜料混合物，其含量为 10 至 100 重量份，至少一种粘合剂，其含量为 0.1 至 30 重量份和 1 至 10 重量份的其他已知添加剂。

预涂覆混合物的典型组成如下：

涂覆颜料

（如，粗碳酸钙），100 重量份

粘合剂，颜料的 1－20wt%

添加剂和助剂，颜料的 0.1－10wt%

其他为水

预涂覆混合物中水的加入量使固体含量通常为 40－70%。

根据本发明，表面涂覆混合物或一次涂覆混合物的组成如下：

涂覆颜料 I（如，细碳酸盐），10－90 重量份

涂覆颜料 II（如，细高岭土），10－90 重量份

颜料总和 100 重量份

粘合剂， 1－20 重量份

添加剂和助剂， 0.1－10 重量份

其他为水

涂覆颜料中水的加入量使干固体含量通常为 50－75%。

根据本发明，上述涂覆颜料中可使用具有窄粒径分布的颜料，如颜料颗粒中最多 35%小于 0.5μm，优选最多 15%小于 0.2μm。

本发明可用于任何颜料。可引述于此作为颜料示例的有沉淀碳酸钙，研磨碳酸钙，硫酸钙，草酸钙，硅铝酸盐，高岭土（水合硅铝酸盐），氢氧化铝，硅酸镁，滑石（水合硅酸镁），二氧化钛和硫酸钡，及其混合物。也可使用合成颜料。在上述颜料中，主要颜料为高岭土，碳酸钙，沉淀碳酸钙和石膏，它们基本占到涂覆混合物干固体的 50%以上。焙烧高岭土，二氧化钛，缎光白，氢氧化铝，硅铝酸钠和塑料颜料是另外的颜料，它们的量占混合物中干固体量的不足 25%。在特殊的颜料中，应当提到的是高质量高岭土和碳酸钙，还有硫酸钡和氧化锌。

本发明特别优选使用碳酸钙，硫酸钙，硅铝酸盐和氢氧化铝，硅酸镁，二氧化钛和/或硫酸钡，及其混合物，其中，特别优选，预涂覆混合物中主颜料为碳酸钙或石膏，而在表面涂覆混合物和一次涂覆混合物中主颜料由碳酸钙或石膏与高岭土的混合物组成。

可以使用任何已知的通常用于纸张生产的粘合剂作为涂覆色料中的粘合剂。除单独的粘合剂外，还可使用粘合剂混合物。典型的粘合剂的例子有烯属不饱和化合物的聚合物或共聚物制得的合成乳胶，如丁二烯－苯乙烯型共聚物，其还可含有一个含羧基的共聚单体，如丙烯酸，衣康酸或马来酸，和具有含羧基的共聚单体的醋酸聚乙烯酯。与上述物质一同，还可使用如水溶性聚合物，淀粉，CMC，羟乙基纤维素和聚乙烯醇作为粘合剂。

另外，在涂料组合物中可以使用传统添加剂和助剂，如分散剂（如聚丙烯酸钠盐），可改变混合物粘度和水张力的试剂（如 CMC，羟乙基纤维素，聚丙烯酸酯，藻蛋白酸盐，安息香酸盐），所谓的润滑剂，用于改善水张力的硬化剂，光学助剂，消泡剂，PH 控制剂，和防腐剂。润滑剂的实例包括磺化油，酯，胺，硬脂酸钙或铵；改善水张力的试剂，甘油；光学助剂，二胺基芪二磺酸衍生物；消泡剂，磷酸酯，硅酮，醇，酯，植物油；pH 控制剂，氢氧化钠，氨；最后是防腐剂，甲醛，酚，季铵盐。

涂覆混合物可以已知的方法涂覆到材料网上。本发明涂覆纸张和/

或板材的方法可使用传统的涂覆设备，即，使用刮刀涂覆，或使用膜涂覆或 JET 涂覆。

涂覆时，至少一个表面上，优选在两个表面上都形成克数为 5－30g/m^2的涂覆层。未涂覆的面可用例如上浆的方法处理。

在本发明帮助下，可以得到涂覆的并任选研光的含纤维素材料网，其具有优异的印刷性质，好的光滑性和高的不透明性及亮度。我们用“含纤维素材料”指纸张或板材或相应的衍生自含木质纤维素的原材料，特别是衍生自木材或一年生植物或多年生植物的纤维质材料。所述材料可以含有或不含有木材，且可通过机械，半机械（化学机械）或化学纸浆生产。化学纸浆或机械纸浆可以漂白也可不漂白。材料还可含有再生纤维，特别是再生纸或再生板材。材料还可含有再生纤维，特别是再生纸或再生板材。材料网的克数典型地为 35－500g/m^2，典型地约为 50－450g/m^2。

通常基纸的克数为 20－250g/m^2，优选 30－80 g/m^2。通过涂覆这种基纸，基纸的克数约为 50－70 g/m^2，涂覆量为 10-20 克涂料/ m^2/面并研光纸张，可制备出克数为 70-110 g/m^2，亮度至少为 90%，不透明度为至少 90%的产品。特别优选的产品是一种涂覆的胶印纸，其中结合有高的光泽度和高的不透明性及体积。本发明还适于生产涂覆的高级纸张，也可用于含机械纸浆的纸张。

以下非限制性的实施例描述了本发明。实施例中所标示的纸张性质的测量结果是根据以下标准方法得出的:

表面粗糙度: SCAN－P76: 95

孔隙度: SCAN－P60

抗空气透过性: SCAN－M8，P19

实施例 1

填充剂的制备

化学纸浆的精制

桦树硫酸盐纸浆用 Valmet JC-10 精制机精制以制备适合生产填充剂的纸浆。精制的一致性约为 4%，总能量消耗为 343kWh/t，比边缘荷载为 0.5J/m。

产品性质列于表 1

表 1. 精制前后纤维的性质

	精制前	精制后
纤维长度（长度），mm	0.86	0.58
纤维长度（重量），mm	1.00	0.77
SR°	16	86

纸浆碳酸化

碳酸化根据 FI 专利说明书 100729 在自来水中进行。得到水浆，其干物质含量为 2.22%，总量为 248m^3。最终产物的 $CaCO_3$ 含量为 69.7%，比表面积为 10.6m^2/kg。

实施例 2

基纸的制备

实施例 1 所得产品用作涂覆的高级纸张的填充剂。下表列出了测试所得结果，其中高级纸张在斯得哥尔摩 STFI 中试机（FEX）上制备。

表 2. 高级纸张的表面性质

填充剂	填充剂含量，%	结构，%	孔隙度 ml/min (Bendtsen)	抗空气穿透性，s (Gurley)	粗糙度 ml/min (Bendtsen)
PCC	18.0	10.6	761	17.6	814
PCC	21.0	11.1	799	16.1	862
Superfill	17.8	10.4	543	26.5	771
Superfill	22.4	9.5	439	32.3	611

表中结果表明本发明所述以细粒为基础的填充剂与市售的 PCC 填充剂相比改善了基纸的结构和光滑度，其对纸张可涂覆性具有出人意料的良好影响。效果的提高与填充剂的用量直接相关。而且，使用所讨论的填充剂（SuperFill）时表面的不渗透性或密度更高，这一性质是有利的，特别是在考虑到轻质纸张时，因为混合物的可涂覆性更好。

实施例 3

研磨实验

A1. 含填充剂的纸产品

克数为 56g/m^2 的基纸在工厂条件下制备以备涂覆。浆液含有桦树纸浆（74%）和松树纸浆（24%）的混合物。精制后，松树的 SR 值为 32-34°而桦树为 22-25°。纸浆进料盒中纸浆的 SR 值为 35-40°。

造纸机的线仓中有氢化的 Valmet(Sym-former)线，而湿压仓中有一个具有三次压缩机和一个传统干燥段的 Valmet Sym-Press II。

将三种不同填充剂用于基纸，它们分别为 Finntalc F 15 SL (Mond Minerals 的滑石)，Albacor HO (Specialty Minerals 的 PCC)和实施例 1 中描述的复合填加剂，下文称之为“SuperFill”。用作填充剂的滑石的量为 10%至 15%而 SuperFill 的量为 10%，15%和 20%。

纳米颗粒和阳离子淀粉（Compozil Plus: EKA NP 780 纳米颗粒和 EKA PL 1510 C-PAM，供应商：EKA Chemicals）用作化学保持剂。使用滑石和 PCC 时的加入量如下：纳米颗粒 280g/t，聚合物 70g/t，使用 SuperFill 时：纳米颗粒 280g/t，聚合物 50g/t。阳离子淀粉和树脂粘合剂的用量为 8kg/t 和 5.2g/t。明矾的加入量为：对滑石 13kg/t，而对 PCC 和 SuperFill 为 19 kg/t。

A2. 结果

测量基纸样品的 Coulter 油孔隙度。低填充剂含量时未观察到孔径分布的明显区别。75%的孔分布在 1.2 至 1.8μm（在最大值附近）范围内。填充剂含量提高到 20%时，观察到明显的不同。使用 PCC 时，孔径中值随填充剂量的增加而提高。使用 SuperFill 时，孔径中值下降且分布变窄，且 75%值在 0.8μm 左右。使用滑石时可观察到同样的效果但幅度较小。当使用 SuperFill 作为填充剂，填充剂含量为 20%时，孔径中值仅为 PCC 相应值的 60%，而孔径分布的宽度（75%值）仅为 PCC 所得值的 34%。

因此，可从数据看出 SuperFill 的纸张比用 PCC 填充的纸张表面更为封闭，这利于涂覆且因更好的覆盖度而使纸张质量提高。换言之，由于涂覆颜料不能轻易地穿透进入基纸而得到了更光滑且更光洁的表面。

B1. 在线涂覆

上文所述基纸一面进行涂覆，另一面进行表面上胶。使用 BTG 的 ABC 单刀涂覆器进行涂覆。表面上胶是通过在涂覆机的工作辊上进行膜传输而在同一单元内进行的。机器速度为 750m/min，网卷取机的长度为 252cm。第四干燥组后进行在线涂覆且涂料在干燥筒（第五干燥组）中进行干燥。

针对分别含有 15%滑石或 SuperFill 的基纸进行在线涂覆。仅对

线面进行涂覆（13g/m²），对表面一面进行表面上胶（0.5g/m²）。

使用 SuperFill 时在线涂覆的流动性好。涂覆条件保持一致并列于表 3。涂覆混合物的组成或固体成份在测试过程中没有改变。

表 3 涂覆条件

	滑石	SuperFill
基纸基重，g/m²	53.8	53.0
辊筒基重，g/m²	70.1	68.5
涂料基重，g/m²	13.1	12.6
基纸水含量，%	1.5	1.7
辊筒水含量，%	5.9	5.4
刀压，kPa	188.7	182.9
厚度，μm	86.0	94.0

测定涂覆且研光后纸的性质。

含有 SuperFill 的涂覆且研光后的纸较相应用滑石填充的纸光泽好约 5%单位，光滑度好 0.1pps 单位。考虑到 SuperFill 纸的涂覆量甚至稍微更低一些，这是一个很好的结果。SuperFill 纸的光散射参数和亮度也明显好于相应的用滑石填充的纸。

基于这些结果，可以认为使用复合颜料可使涂覆色彩向基纸内的渗透显著降低且可得到更好覆盖度和光泽的涂覆。这可能是因为纸的孔径小，孔径分布窄且基纸的光滑度特别好。