



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426865 B

(45) 授权公告日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200580035861. 2

D21H 19/40 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 13

B41M 5/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

04105595. 5 2004. 11. 08 EP

(56) 对比文件

US 6435659 B1, 2002. 08. 20,

US 6689432 B2, 2004. 02. 10,

US 20040033377 A1, 2004. 02. 19,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 19

审查员 周为

(86) PCT申请的申请数据

PCT/SE2005/001523 2005. 10. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/049546 EN 2006. 05. 11

(73) 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 K·R·安德森 J·卡伦

E·林德格兰

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09D 17/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

水分散体系形式的颜料组合物

(57) 摘要

本发明涉及水分散体系形式的颜料组合物, 其包括:(a) 合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒;(b) 至少一种水溶性铝盐;和(c) 至少一种阳离子聚合物, 该聚合物具有约 2000- 约 1000000 的分子量以及约 0. 2- 约 12meq/g 的电荷密度。本发明进一步涉及它的生产方法, 它的用途, 用于涂布纸或纸板的方法以及通过该方法能够获得获得的纸或纸板。

1. 水分散体系形式的颜料组合物,其包括:

(a) 合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒;

(b) 至少一种水溶性铝盐;和

(c) 至少一种阳离子聚合物,该聚合物具有 2000-1000000 的分子量以及 0.2-12meq/g 的电荷密度,

其中该合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒选自自由沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅,二氧化硅、铝硅酸盐或它们的混合物的胶体初级粒子,通过在水溶胶中使二氧化硅、铝硅酸盐或者它们的混合物的胶体初级粒子聚集所形成的多孔聚集体,以及一种或多种上述种类颗粒的混合物所组成的组,和阳离子聚合物的量为 0.1-15wt%,基于干燥颜料颗粒的量计。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,包括选自自由二氧化硅、铝硅酸盐或它们的混合物的胶体初级粒子和通过在水溶胶中使二氧化硅、铝硅酸盐或者它们的混合物的胶体初级粒子聚集所形成的多孔聚集体所组成的组的合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒。

3. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中组合物中合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒和任选的其它颜料颗粒的总含量为 10-60wt%。

4. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒具有 0.005 μm -25 μm 的平均直径。

5. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中该组合物中颜料颗粒的净表面电荷是正的。

6. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒具有 30-600 m^2/g 的表面积。

7. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒是通过离子交换或 pH 降低由碱金属硅酸盐制备的溶胶中的胶体颗粒,任选是部分或完全聚集的,与一种或多种沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅或煅制二氧化硅的混合物。

8. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中该至少一种水溶性铝盐是选自于由氯化铝,聚氯化铝,聚硅酸硫酸铝,硫酸铝,和它们的混合物组成的组。

9. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中以干燥颜料颗粒上的 wt% Al_2O_3 计算,该至少一种水溶性铝盐是以 0.1wt% -30wt% 的量存在的。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中以干燥颜料颗粒上的 wt% Al_2O_3 计算,该至少一种水溶性铝盐是以 0.1wt% -15wt% 的量存在的。

11. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中该至少一种阳离子聚合物选自于由 PAM(聚丙烯酰胺),聚 DADMAC(聚二烯丙基二甲基氯化铵),聚胺,多糖和它们的混合物组成的组。

12. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中该至少一种阳离子聚合物选自于由 PAM(聚丙烯酰胺),聚 DADMAC(聚二烯丙基二甲基氯化铵),聚烯丙胺,多糖和它们的混合物组成的组。

13. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中基于干燥颜料颗粒的量,该至少一种阳离子聚合物是以 0.5wt% -15wt% 的量存在的。

14. 根据权利要求 1-2 任一项所述的组合物,其中该颜料组合物进一步包括其它种类

的颜料颗粒。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物,其中其它种类的颜料颗粒选自于由高岭石,蒙脱石,滑石,碳酸钙矿物,沉淀碳酸钙,和它们的混合物组成的组。

16. 用于生产根据权利要求 1-15 任一项所述的颜料组合物的方法,其包括将合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒,水溶性铝盐和分子量为 2000-1000000 并且电荷密度为 0.2meq/g-12meq/g 的阳离子聚合物以避免大量凝胶或沉淀的方式混合成水分散体系,其中该合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒选自由沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅,二氧化硅、铝硅酸盐或它们的混合物的胶体初级粒子,通过在水溶胶中使二氧化硅、铝硅酸盐或者它们的混合物的胶体初级粒子聚集所形成的多孔聚集体,以及一种或多种上述种类颗粒的混合物所组成的组,和阳离子聚合物的量为 0.1-15wt%,基于干燥颜料颗粒的量计。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒选自由二氧化硅、铝硅酸盐或它们的混合物的胶体初级粒子和通过在水溶胶中使二氧化硅、铝硅酸盐或者它们的混合物的胶体初级粒子聚集所形成的多孔聚集体所组成的组。

18. 根据权利要求 16-17 任一项所述的方法能够获得颜料组合物。

19. 根据权利要求 1-15 或 18 任一项的组合物用于涂布纸或纸板幅的用途。

20. 用于生产涂布纸或纸板的方法,其包括将权利要求 1-15 或 18 任一项所述的组合物涂敷到纸或纸板幅的至少一个面上的步骤。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中该涂料是以足以在纸或纸板片的每个涂布面上形成 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ - $40\text{g}/\text{m}^2$ 来自颜料组合物的颜料颗粒的量涂布的。

22. 根据权利要求 20-21 任一项所述的方法能够获得的纸或纸板。

水分散体系形式的颜料组合物

[0001] 本发明涉及颜料组合物,它的生产方法,它的用途,用于涂布纸或纸板的方法以及通过该方法能够获得的纸或纸板。

[0002] 喷墨打印机的发展导致了对于适合该目的的纸的需求。特别是,存在对容易生产但依然能够实现高质量喷墨打印的纸的需求。

[0003] 已经公开了使用各种涂料来生产适合喷墨打印的纸。

[0004] US 专利申请公开 2002/0039639 公开了将水溶性金属盐结合到包括颜料和常规粘结剂的油墨接受层中。

[0005] US4554181 公开了一种包括水溶性多价金属和阳离子聚合物的结合的记录表面。

[0006] US 专利申请公开 2004/0255820 公开了用水溶性多价金属盐表面处理过的颜料。

[0007] US 专利申请公开 2005/0106317 公开了用于制备喷墨记录材料的方法,其包括步骤:形成至少一个含有平均次级粒子尺寸为 500nm 或更小的二氧化硅颗粒的多孔层,并且涂布用于制备含无机颗粒层的涂料溶液,以至于在多孔层上涂布无机颗粒的固体含量为 0.33g/m² 或更少。

[0008] US6797347 公开了一种喷墨纸,其包括基纸和位于其上的涂层,其中所述的涂层含有带正电荷络合物改性的无机颜料和粘结剂。该带正电荷络合物含有多价金属离子和有机配位体。

[0009] US 专利申请公开 2003/0099816 公开了一种包括基底和透明油墨接受层的喷墨记录材料,该透明油墨接受层包括粘结剂和大量颗粒,其是通过分散无定形二氧化硅颗粒并且施加强机械应力将这些颗粒分开所形成的。

[0010] 涉及涂布纸的公开的其它例子是 WO 03/011981, WO 01/53107, W001/45956, EP 947349, EP1120281, EP1106373 和 US 5551975。

[0011] 本发明的目的是提供适合于喷墨印刷并且容易生产的涂布纸或纸板的颜料组合物。

[0012] 本发明的另一个目的是提供简单涂布于纸或纸板的表面上来使纸或纸板适合于喷墨印刷的涂料配方。

[0013] 本发明的另一个目的是提供用于喷墨印刷的容易生产的纸或纸板。

[0014] 已经发现这些目的可以通过新的颜料组合物来实现。这样,本发明的一个方面涉及水分散体系形式的颜料组合物,其包括:

[0015] (a) 合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒;

[0016] (b) 至少一种水溶性铝盐;和

[0017] (c) 至少一种阳离子聚合物,该聚合物具有约 2000- 约 1000000 的分子量以及约 0.2- 约 12meq/g 的电荷密度。

[0018] 合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒优选具有约 0.005 μm - 约 25 μm ,更优选约 0.007 μm - 约 15 μm ,最优选约 0.01 μm - 约 10 μm 的平均直径。这些颗粒优选具有约 30m²/g- 约 600m²/g,更优选约 30- 约 450m²/g,最优选约 40m²/g- 约 400m²/g,特别优选约 50m²/g- 约 300m²/g 的表面积。该组合物中颜料颗粒的净表面电荷优选是正电荷,这样该分

散体系被视为主要为阳离子性的。

[0019] 在本文中所使用的术语直径是指当量球径。

[0020] 合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒可以是,例如,沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅,煅制二氧化硅,二氧化硅、铝硅酸盐或它们的混合物的胶体初级粒子,或者通过在水溶胶中使二氧化硅、铝硅酸盐或者它们的混合物的胶体初级粒子聚集所形成的多孔聚集体,或者一种或多种上述种类颗粒的混合物。

[0021] 沉淀二氧化硅是指当主要的二氧化硅颗粒在水性介质中被凝聚为松散的聚集体,被回收,冲洗并且干燥时所形成的二氧化硅。沉淀二氧化硅可以从市场上购得,例如以商标 Tixosil™ 购得。

[0022] 凝胶型二氧化硅是指由硅胶(通常被描述为由邻接的胶体二氧化硅颗粒构成的结合在一起的刚性三维网)形成的颗粒。凝胶型二氧化硅可以从市场上购得,例如以商标 Sylojet™ 购得。

[0023] 煅制二氧化硅是指通过火焰水解反应方法制备的二氧化硅。煅制二氧化硅可以从市场上购得,例如以商标 Cabosil™ 和 Aerosil™ 购得。

[0024] 优选二氧化硅或铝硅酸盐的胶体初级粒子是由碱金属硅酸盐的水溶液形成的,其中通过离子交换方法除去碱金属离子或者其中通过加入酸降低碱金属硅酸盐溶液的 pH。基于离子交换的方法遵循描述于 R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" 1979, 第 333-334 页的基本原理并且形成了包括带负电荷或带正电荷二氧化硅或铝硅酸盐颗粒胶体的水溶胶。基于碱金属硅酸盐 pH 降低的方法遵循描述于例如,美国专利 5176891, 5648055, 5853616, 5482693, 6060523 和 6274112 中的基本原理。

[0025] 特别优选的溶胶包括可以被例如金属氧化物,例如铝,钛,铬,锆,硼或任何其它合适金属的氧化物表面改性的或者没有被表面改性的二氧化硅的胶体初级粒子。

[0026] 初级粒子的表面积为约 30m²/g- 约 600m²/g,更优选约 30- 约 450m²/g,最优选约 40m²/g- 约 400m²/g,特别优选约 50m²/g- 约 300m²/g。初级粒子水溶胶的干燥含量优选为约 0.5wt% - 约 60wt%,最优选约 1wt% - 约 50wt%。

[0027] 二氧化硅或铝硅酸盐的胶体初级粒子的合适水溶胶可以从市场上购得,例如以商标 Ludox™, Snowtex™, Bindzil™, Nyacol™, Vinnsil™ 或 Fennosil™ 购得。

[0028] 不同于通过分散例如沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅或煅制二氧化硅粉末所形成的溶胶,通过离子交换或 pH 降低由碱金属硅酸盐制备的溶胶中的胶体颗粒从未像在例如沉淀二氧化硅或凝胶型二氧化硅的情况下那样被干燥成粉末。

[0029] 在组合物中的颗粒是胶体初级粒子的聚集体的情况下,这些初级粒子的平均粒径优选为约 5nm- 约 125nm,最优选约 7nm- 约 100nm。这些胶体初级粒子优选是上面所描述的水溶胶的形式。

[0030] 在溶胶中聚集初级粒子形成多孔聚集体的分散体系可以通过任何合适的方法进行,例如描述于 R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" 1979, 第 364-407 页中的那些。聚集度可以通过测量粘度和应用 Einstein and Mooney 方程式(参见,例如, R. K. Iler, "The Chemistry of Silica" 1979, 第 360-364 页)表示。聚集可以作为单独的步骤进行或者在还包括其他颜料颗粒的混合物中进行。

[0031] 在一个实施方案中,使阴离子溶胶(包括带负电荷胶体初级粒子)和阳离子溶胶

(包括带正电荷胶体初级粒子)混合,导致了来自这两种溶胶的初级粒子多孔聚集体的形成。

[0032] 在另一实施方案中,将优选选自于二价,多价或络合盐的盐加入到阴离子或阳离子溶胶中,也导致了多孔聚集体的形成。这些盐的例子是氯化铝,聚氯化铝,聚硅酸硫酸铝,硫酸铝,碳酸铝,乙酸铝,碱金属硼酸盐,和它们的混合物。

[0033] 在另一个实施方案中,使用架桥物质来从初级粒子形成聚集体。合适的架桥物质的例子是合成的或天然的聚合电介质例如 CMC(羧甲基纤维素),PAM(聚丙烯酰胺),聚 DADMAC(聚二烯丙基二甲基氯化铵),聚烯丙胺,聚胺,淀粉,瓜尔胶,和它们的混合物。

[0034] 还可以应用包括上述一种,两种,或所有三种聚集方法的任何结合。

[0035] 每一个多孔聚集体都是由至少三个初级粒子形成,其固有地形成了至少一些孔。聚集体的平均粒径优选为约 0.03-约 25 μm ,更优选约 0.05-约 10 μm ,最优选约 0.1 μm -约 5 μm 。应该理解多孔聚集体的平均直径总是大于形成它们的初级粒子的平均直径。聚集体的表面积通常本质上与这些初级粒子的相同。

[0036] 在一个实施方案中,合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐的颜料颗粒是通过离子交换或 pH-降低由碱金属硅酸盐制备的溶胶中的胶体颗粒,任选部分或全部聚集,与一种或多种沉淀二氧化硅,凝胶型二氧化硅或段制二氧化硅颗粒的混合物。

[0037] 在颜料组合物中的水溶性铝盐可以是任何含铝的盐并且优选以计算为干燥的颜料颗粒上的 wt% Al_2O_3 计,约 0.1wt%-约 30wt%,最优选约 0.2wt%-约 15wt%的量存在。这些盐的例子包括氯化铝,聚氯化铝,聚硅酸硫酸铝,硫酸铝,碳酸铝,乙酸铝,和它们的混合物。铝可以部分或全部存在于二氧化硅或铝硅酸盐颗粒的表面上或者存在于水相中。

[0038] 水溶性铝盐的所有成分都可以来源于存在于用来制备该颜料组合物的阳离子铝改性的硅溶胶中的那些。然而,该颜料组合物还可以包括另外的铝盐。

[0039] 该颜料组合物中的阳离子聚合物具有约 2000-约 1000000,优选约 2000-约 500000,最优选约 5000-约 200000 的分子量。电荷密度为约 0.2meq/g-约 12meq/g,优选约 0.3meq/g-约 10meq/g,最优选约 0.5meq/g-约 8meq/g。基于干燥颜料颗粒的量,阳离子聚合物优选以约 0.1wt%-约 30wt%,更优选约 0.5wt%-约 20wt%,最优选约 1wt%-约 15wt%的量存在于颜料分散体系中。合适阳离子聚合物的例子包括合成的和天然的聚合电介质,例如 PAM(聚丙烯酰胺),聚 DADMAC(聚二烯丙基二甲基氯化铵),聚烯丙胺,聚胺,多糖和它们的混合物,只要分子量和电荷密度满足上述要求即可。该阳离子聚合物可以部分或全部存在于二氧化硅或铝硅酸盐颗粒的表面上或者水相中。

[0040] 在一个实施方案中,该组合物进一步包括其它种类的颜料颗粒例如高岭石,蒙脱石,滑石,碳酸钙矿物,沉淀碳酸钙,和它们的混合物。合成无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒的含量优选为颜料颗粒总量的约 10-100wt%,最优选约 30wt%-100wt%。

[0041] 在该组合物中合成无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒和任选的其它颜料颗粒的总含量优选为约 1wt%-约 60wt%,最优选约 5wt%-约 50wt%,特别优选约 10wt%-约 50wt%。

[0042] 该颜料组合物还可以包括适合于纸面涂布的涂布粘结剂,基于颜料颗粒的总量,其优选以 0-约 70wt%,最优选 0-约 50wt%的量存在。通常使用于纸面涂布的这样的粘结剂的例子是聚乙烯醇,任选被改性的淀粉,橡胶,蛋白质粘结剂(例如,干酪素和大豆蛋白

粘结剂),胶乳和它们的混合物。胶乳可以基于苯乙烯丁二烯,丙烯酸酯,醋酸乙烯酯,乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物,苯乙烯丙烯酸酯等。如果包括了一种或多种粘结剂,则聚乙烯醇是特别优选的。

[0043] 该颜料组合物还可以包括通常用于纸面涂布的其它添加剂,例如稳定剂,流变改性剂,光学增白剂,润滑剂,不溶粘料,染料,施胶剂等,以及来自原材料的各种杂质。颜料组合物的干含量优选为约 2wt% - 约 75wt%,最优选约 10wt% - 约 70wt%。基于该干含量,其它添加剂(除了任选的粘结剂)和可能的杂质的总量优选为 0- 约 50wt%,最优选 0- 约 30wt%。

[0044] 上面所描述的颜料组合物优选可以稳定存储至少一个星期,最优选至少一个月。该组合物可以直接用于涂布纸或者纸板或者形成用于制备涂布组合物的中间产品。

[0045] 已经发现一组合物包括二氧化硅或铝硅酸盐任选聚集的初级粒子的颜料颗粒,其表面积优选低于 $450\text{m}^2/\text{g}$,并且是通过前面所描述的例子离子交换或 pH- 降低由碱金属硅酸盐制备的,则通过用不包括粘结剂或包括仅仅少量上述粘结剂,例如少于干燥颜料的约 3wt%,优选少于约 2wt%,最优选少于颜料颗粒总量的约 1wt% 粘结剂的颜料组合物涂布纸或纸板可以获得令人满意的结果。

[0046] 本发明进一步涉及用于生产如上所述颜料组合物的方法,其包括将合成的无定形二氧化硅或硅酸盐颗粒,水溶性铝盐和分子量为约 2000- 约 1000000 并且电荷密度为约 0.2meq/g- 约 12meq/g 的阳离子聚合物以避免大量凝胶或沉淀的方式混合成水分散体系。这可以通过几个可以选择的方法技术方案获得。

[0047] 一个可以选择的方法技术方案包括将合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒加入到水溶性铝盐的水溶液中的步骤,接下来加入上面所述的阳离子聚合物。其它成分例如其它颜料颗粒或粘结剂可以以固体,液体或分散体积的形式在任何阶段加入。该二氧化硅或铝硅酸盐颗粒可以是固体粉末或者可以为阴离子性或阳离子性的胶体颗粒水溶胶的形式。除非使用了阳离子溶胶,该铝盐优选是足以使所形成的分散体积主要为阳离子性的过量使用的。至少如果使用了阴离子溶胶,则可以有至少一些胶体颗粒的聚集体。

[0048] 另外一个选择性方法包括向上面所描述的阳离子聚合物水溶液中加入合成的无定形二氧化硅或铝硅酸盐颗粒,接下来加入水溶性铝盐。其它成分例如其它颜料颗粒或粘结剂可以在任何阶段以固体,液体或分散体积的形式加入。该二氧化硅或铝硅酸盐颗粒可以是固体粉末形式,或者可以是阴离子性或阳离子性胶体颗粒的水溶胶的形式。除非使用了阳离子溶胶,该阳离子聚合物优选是足以使所形成的分散体积主要为阳离子性的过量使用的。至少如果使用了阴离子溶胶,则可以有至少一些胶体颗粒的聚集体。

[0049] 另外一种方法技术方案包括使胶体二氧化硅或铝硅酸盐的阳离子铝改性水溶胶与阳离子聚合物混合的步骤。虽然可能,但没必要加入除了存在于胶体二氧化硅或铝硅酸盐溶胶中那些以外的其它水溶性铝盐。其它成分例如其它颜料颗粒或粘结剂可以在任何阶段以固体,液体或分散体积的形式加入。

[0050] 关于这些成分的合适的并且优选的量以及它们的种类,参照了上面对该颜料组合物的描述。

[0051] 本发明还涉及将上面所描述的颜料组合物用于涂布纸或纸板的用途。

[0052] 本发明进一步涉及用于生产涂布纸或纸板的方法,其包括将上面所描述的颜料组

合物作为涂料涂布到纸或纸板幅的至少一面上的步骤。

[0053] 该涂料优选是以足以在纸或纸板幅的每个涂布面上形成约 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ –约 $40\text{g}/\text{m}^2$, 更优选约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ –约 $40\text{g}/\text{m}^2$, 最优选约 $1\text{g}/\text{m}^2$ –约 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的来自该颜料组合物的合成无定形二氧化硅或铝硅酸盐颜料颗粒和任选的其它颜料颗粒的量涂布的。在很多情况下, 纸或纸板每一个涂布面上所涂布的涂料的干燥量优选为约 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ –约 $50\text{g}/\text{m}^2$, 最优选约 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ –约 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0054] 该涂料优选被涂布到纸或纸板的未涂布面上, 但是也可以涂布到已经用相同的或另一种涂料组合物预先涂布的涂层顶上。优选不在本发明所描述的涂料所形成的层顶上涂布任何其它种类的涂料。

[0055] 涂布该涂料可以在纸或纸板机上进行或者离开纸或纸板机进行。在任何一种情况下, 都可以使用任何种类的涂布方法。涂布方法的例子包括刮刀涂布, 气刀涂布, 辊涂, 幕涂, 喷涂, 施胶压涂 (例如薄膜压涂) 和浇注涂布。

[0056] 在涂布该涂料后, 将该纸干燥, 在机器涂布的情况下, 其优选是在该机器的干燥部分完成的。可以使用任何干燥手段, 例如红外线辐射, 热空气, 加热筒或它们的任意结合。

[0057] 在本文中所使用的术语涂布是指将颜料应用到纸或纸板表面上的任何方法, 这样其不仅包括常规的涂布而且还包括其它方法例如着色。

[0058] 待涂布的纸和纸板可以由各种纸浆制得, 例如化学纸浆如硫酸盐, 亚硫酸盐和有机溶剂纸浆, 机械纸浆例如热机械纸浆 (TMP), 化学–热–机械纸浆 (CTMP), 精制纸浆或研磨木纸浆, 这些纸浆来自基于原生纤维或回收纤维或其组合的漂白或未漂白的硬木和软木纸浆。由任何其它种类纸浆制成的纸和纸板也可以根据本发明被涂布。

[0059] 关于该颜料组合物的进一步的细节和技术方案, 参考上面对同一事物的描述。

[0060] 本发明最后涉及由上面所描述的方法能够获得的适合于喷墨印刷的纸或纸板。这样的纸或纸板包括基本上透明或基本上不透明层, 该层包括来自涂料组合物的合成无定形二氧化硅或硅酸盐颜料颗粒和任选的其它颜料颗粒, 这些颜料颗粒优选形成纳米结构。涂料的干燥量优选为约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ –约 $50\text{g}/\text{m}^2$, 最优选约 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ –约 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。纸或纸板每一涂布面上的来自上述颜料组合物的颜料颗粒的量优选为约 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ –约 $40\text{g}/\text{m}^2$, 最优选约 $1\text{g}/\text{m}^2$ –约 $20\text{g}/\text{m}^2$ 。优选在该层的顶上没有涂敷其它种类的涂料。

[0061] 已经发现本发明的纸或纸板具有特别好的喷墨印刷性能, 其给出了低线模糊和斑点和高颜色印刷密度, 而且还能够有利地用于其它种类的印刷工艺例如调色, 苯胺印刷, 活版印刷, 凹版印刷, 胶版印刷和丝网印刷。特别的优点是这样好的性能能够以简单的方式, 通过仅仅涂敷少量涂料并且不需要在纸或纸板上涂敷很多不同的涂料层获得。这还使得该涂料能够以施胶机, 例如薄膜施胶机涂敷, 这从操作原因上来说是有利的。此外, 颜料组合物的主要成分可以由容易购得的原材料制得。

[0062] 现在将根据下面的实施例对本发明进行进一步的描述。除非另有说明, 所有的份和百分数都是指重量份和重量百分数。

[0063] **实施例 1**: 用凝胶型二氧化硅颜料, 来自 Grace Davison 的 Sylojet™ P612 制备了三种涂料配方。在所有这三种配方中, 使用了聚乙烯醇粘结剂 (ERKOL™ 26/88, 来自 ACETEX Co., Spain) 作为粘结剂。在 90°C 下将该聚乙烯醇 (PVA) 溶解到水中达到 10wt% 的浓度, 并且以 20 份粘结剂 (干) 每 100 份二氧化硅颜料 (干) 的量将其加入。三种涂料配方中

颜料颗粒的总含量是 20wt%。

[0064] A) 用 20g 水稀释 20g 10wt% PVA 溶液。在 UltraTurrax™ 中的剧烈搅拌 (10 000rpm) 下, 将 10g 干粉末 Sylojet™ 缓慢加入到该溶液中。

[0065] B) 在一个烧杯中如在 A 中那样, 将 10g Sylojet™, 20g 10wt% PVA 和 10g 水混合。在另一烧杯中用 7g 水对 3g 水合氯化铝, 来自 Clariant 的 Locron™ (25wt% Al₂O₃) 进行稀释。在 UltraTurrax™ 搅拌下, 将该 PVA-Sylojet™ 浆料缓慢加入到 Locron™ 溶液中。

[0066] C) 在一个烧杯中如 B 中那样制备 Sylojet-PVA 浆料。在另一个烧杯中, 用 3.5g 水稀释 3g Locron™ 并且如在 B 中那样使 Sylojet™-PVA 浆料与 Locron™ 溶液混合。最后, 用 2g 水稀释 1.5g 聚 DADMAC (40wt%, 分子量为 20 000 并且电荷密度为 7.2meq/g) 并且将其加入到 Sylojet™-PVA-Locron™ 浆料中。

[0067] 通过降落方法用通常使用于试验室涂布测试的线棒将这三个涂料配方涂敷在未涂布绘图纸 (来自 M-real 的 A4 sized Data Copy) 表面上。在涂布之后, 该纸用 IR 干燥器 (Hedson Technologies AB, Sweden) 进行干燥。在两种喷墨打印机上, 来自 Hewlett-Packard 的 HPDeskjet™ 5850 和来自 Epson 的 Epson Stylus™ C86, 对干燥的纸片进行评价。

[0068] 使用具有七色群: 青色, 绛红, 黄色, 红色, 绿色, 蓝色和黑色的打印画对打印结果进行评价。用分光光度计 (Color Touch 2, 来自 Technidyne) 对打印群和未打印纸进行测量并且计算该色域空间。域空间接近于 CEI L*a*b* 色空间的十二面体并且颜色的测量给出了该十二面体中的角 (参见 " Rydefalk Staffan, Wedin Michael; Litterature review on the colour Gamut in the PrintingProcess-Fundamentals, PTF-report no 32, May 1997")。结果显示于下面的表中:

[0069]

涂料配方	涂布重量 (g/m ²)	域空间 Epson	域空间 HP
A	6.7	254667	—
A	6.5	—	269787
B	7.4	259508	—
B	7.7	—	268188
C	7.1	259055	—
C	7.1	—	280154

[0070] 可以看出涂料配方 C 给出了最好的综合色域。视觉判断还揭示了优良的线清晰度以及没有颜色模糊的趋势。

[0071] 实施例 2: 在这些配方中, 所使用的具有等份数 (干 / 干) 凝胶型二氧化硅的颜料

混合物是 Sylojet™ P612(与实施例 1 的相同)和阴离子硅溶胶,来自 Eka Chemicals 的 Nyacol™ 9950,平均粒径为 100nm 的 50wt%溶胶。作为粘结剂,使用了与实施例 1 相同量和相同种类的 PVA。制备了总颜料含量为 20wt%的两种涂料配方。

[0072] A) 在 UltraTurrax™ 搅拌 (10 000rpm) 下,将 5g 干二氧化硅凝胶 (Sylojet™ P612) 分散到含有 10g Nyacol™ 9950, 20g 10wt% PVA 和 15g 水的溶液中。

[0073] B) 在一个烧杯中,在 UltraTurrax™ 搅拌 (10 000rpm) 下,将 5g 干二氧化硅凝胶 (Sylojet™ P612) 分散到含有 10g Nyacol™ 9950 和 20g 10wt% PVA 的溶液中。在另一个烧杯中,使 3g Locron™ 与 7g 水混合。然后,在 UltraTurrax™ 搅拌下,将第一个烧杯中的浆料转移到该 Locron™ 溶液中,并且此后在先前用 3.5g 水稀释之后加入 1.5g 聚 DADMAC(与实施例 1 中的相同)。

[0074] 采用与实施例 1 中相同的程序,将这些涂料涂敷到纸上并且对其干燥和在两种打印机上对其进行评价。结果显示于下表中:

[0075]

涂料配方	涂布重量 (g/m ²)	域空间 Epson	域空间 HP
A	6.7	215034	—
A	6.7	—	263809
B	7.2	246013	—
B	7.1	—	290624

[0076] 看上去涂料配方 B 在两种打印机上都给出了较好的打印效果。

[0077] 实施例 3: 在该测试中,使用了阴离子硅溶胶作为颜料,来自 EkaChemicals 的 Bindzil™,一种平均粒径为 40nm 的 50wt%溶胶。不用任何 PVA- 粘结剂制备了两种配方。

[0078] A) 稀释到 30wt%的 Bindzil™ 50/80。

[0079] B) 用 20g 水稀释 6g Locron™ 并且在剧烈搅拌下 (UltraTurrax™), 加入 60g Bindzil™ 50/80。在加入 3g 聚 DADMAC(与实施例 1 中的相同)和 11g 水的过程中继续搅拌。二氧化硅的最终浓度变为 30wt%。

[0080] 采用与实施例 1 中相同的程序,将这些涂料涂敷到纸上并且对其干燥(涂布重量 8-9g/m²) 并且在两种打印机上对其进行评价。结果显示于下表中:

[0081]

涂料配方	域空间 Epson	域空间 HP
A	262220	229017
B	260601	261672

[0082] 看上去虽然涂料配方 A 在 Epson 上给出了稍微较好的域空间,但是配方 B 在 HP 上

明显更好,因此可以认为配方 B 给出了最好的综合结果。视觉判断还揭示了优良的线清晰度以及没有颜色模糊的趋势。

[0083] **实施例 4**:制备了四种涂料配方。在所有配方中都使用了由等份数的(干燥/干燥)阴离子硅溶胶, Bindzil™ 50/80 和高岭土一种涂料粘土 (SPS™, Imerys, UK) 构成的颜料组合物。如在实施例 3 中那样,在任一配方中没有使用外部粘结剂例如 PVA。

[0084] A) 用 UltraTurrax™ 搅拌 Bindzil™ 50/80, SPS™ 粘土和水来达到 30wt% 的颜料浓度。

[0085] B) 在 UltraTurrax™ 搅拌下,将含有 15g Bindzil™(干)和 15gSPS 粘土的颜料浆料加入到含有 6g Locron™(照原样)的水溶液并且最终的颜料浓度变为 30wt%。

[0086] C) 用水稀释 3g 聚 DADMAC(与在实施例 1 中的相同)并且在 Ultra-Turrax™ 搅拌下,将其加入到含有 15g Bindzil™(干)和 15gSPS™ 粘土的颜料浆料中达到 30wt% 的颜料固体。

[0087] D) 如在 A 中那样将颜料浆料与 Locron™ 溶液混合。继续 UltraTurrax 搅拌并且将 3g 聚 DADMAC(与实施例 1 的相同)用水稀释并且加入到 Locron 处理的颜料浆料中来获得最终的 30wt% 的颜料含量。

[0088] 采用与实施例 1 中相同的程序,将这些涂料涂敷到纸上并且对其干燥(涂布重量 8-9g/m²)并且在两种打印机上对其进行评价。结果显示于下表中:

[0089]

涂料配方	域空间 Epson	域空间 HP
没有涂布	178288	163247
A	233379	177191
B	253114	201548
C	233987	208773
D	268608	211090

[0090] 看上去含有铝盐和阳离子低分子量聚合物的涂料配方 D 在这两种打印机上都给出了最好的结果。