



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102686801 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201080056008. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 05

D21H 19/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D21H 17/13 (2006. 01)

0950745-0 2009. 10. 09 SE

D21H 17/68 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/SE2010/051074 2010. 10. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02011/043725 EN 2011. 04. 14

(71) 申请人 斯托拉恩索公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 P. 哈坎森 K. 巴克福克

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

其表面形成有二氧化硅颜料的基材的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造基材的方法，其中该方法包括：提供含有纤维素纤维的基材；将含水溶性硅酸盐的溶液施用于所述基材的表面；对所述基材进行处理，使得所述水溶性硅酸盐聚合，从而在所述基材的表面之上形成二氧化硅颜料；以及随后对所述基材进行干燥。本发明还涉及根据所述方法制造的基材。

1. 一种制造基材的方法,其中所述方法包括以下步骤:
  - 提供含有纤维素纤维的基材;
  - 将含水溶性硅酸盐的溶液施用于所述基材的表面;
  - 对所述基材进行处理,使得所述水溶性硅酸盐聚合,从而在所述基材的表面上形成二氧化硅颜料;
  - 对所述基材进行干燥。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述水溶性硅酸盐为碱金属硅酸盐或硅酸。
3. 前述任一权利要求的方法,其中通过将 pH 值调节剂添加于所述基材的表面来对所述基材进行处理。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述 pH 值调节剂为 pH 值降低剂。
5. 权利要求 4 的方法,其中所述 pH 值降低剂为无机或有机酸、酸性金属盐、气体或者两种以上这些物质的组合。
6. 权利要求 3-5 中任一权利要求的方法,其中先将所述含水溶性硅酸盐的溶液添加于所述基材的表面,再添加所述 pH 值调节剂。
7. 前述任一权利要求的方法,其中还将阳离子性聚合物添加于所述基材的表面。
8. 根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法制造的基材。
9. 权利要求 8 的基材,其中所述基材为印刷基材。

## 其表面形成有二氧化硅颜料的基材的制造方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及其表面形成有二氧化硅颜料的基材的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在制造打印纸,特别是喷墨打印机或印刷机使用的纸张时,常常使用二氧化硅作为颜料。二氧化硅颜料通常还可用于数字印刷技术例如电子成像术、液体调色仪或热油墨,也可用于压印技术例如柔性版胶印术。除了提高印刷性能以外,二氧化硅还改善了纸张或纸板的光学性能。

[0003] 可采用多种不同的方法制造二氧化硅颜料。其中一种方法是用 pH 值降低剂处理硅酸钠(水玻璃),从而形成二氧化硅颜料。其它方法可以是例如渗析、电渗析、胶溶、酸中和、以及离子交换。

[0004] 应用于纸张的二氧化硅颜料通常具有大的表面积,这是因为粒径小或者孔隙率高。这种颜料的高表面积所产生的一种效应是其能够结合大量的水。因而,与传统颜料例如碳酸钙、高岭土或滑石相比,需要特别关注高表面积二氧化硅颜料的分散体,以获得高固含量涂层或表面处理分散体。通过添加稳定剂和 / 或增稠剂提高含二氧化硅颜料的分散体的干含量,会为该分散体部分地提供位阻或电位阻稳定性,但最终的干含量仍明显低于标准颜料涂层配料所达到的干含量。此外,为了使二氧化硅颜料与纸张结合,还常常需要添加大量粘合剂。粘合剂确保颜料相互结合并与纤维结合,从而提高了表面强度并例如减少了粉尘所带来的问题。然而,在稳定剂、粘合剂和二氧化硅颜料混合物转移至纸张表面的过程中,可能出现流变性相关的问题。为了避免这些问题,需要降低所述组合物的干含量,因而含二氧化硅颜料的组合物的干含量十分低,从而降低了产率并增加了施于纸张的水含量。因此,纸张必须经受大规模的热处理来使纸张干燥。

[0005] 在制造喷墨打印使用的打印纸时,向含二氧化硅颜料的溶液中添加阳离子性聚合物通常是有利的,其随后添加到纸张表面之上。阳离子性聚合物避免了例如遇水时所谓的印刷渗色、羽化和可能沿纤维出现的毛细作用。然而,当阳离子性聚合物与阴离子性二氧化硅颜料混合时,常常出现粘度高和沉淀的问题。

[0006] 此外,使用现有二氧化硅颜料的缺点在于其当前的成本结构。购买成品二氧化硅颜料通常很昂贵,这是由于为使该颜料可用于造纸厂其制造工艺和干燥极为耗能。此外,在造纸厂中存放和处理成品二氧化硅颜料十分复杂。由于二氧化硅颜料是多孔的,其体积通常很大,因而占用大量厂房。或者,可将所述二氧化硅颜料以溶液的形式运送至工厂,但如此同样价格昂贵,这是因为二氧化硅溶液的干含量要很低以使该溶液稳定,也就是说还要运送大量的水。

[0007] 因而需要含二氧化硅颜料的基材的改进的制造方法。

### 具体实施方式

[0008] 本发明的一个目的是以改进的方法制造含二氧化硅颜料的基材。

[0009] 本发明的另一个目的是以成本有效的方法制造含二氧化硅颜料的基材。

[0010] 本发明实现了所述以及其它目的,本发明描述了基材制造方法,其中所述方法包括:提供含有纤维素纤维的基材、将包含水溶性硅酸盐的溶液施用于所述基材的表面,对所述基材进行处理以使所述水溶性硅酸盐聚合,从而在所述基材的表面之上形成二氧化硅颜料,最后对所述表面形成有二氧化硅颜料的基材进行干燥。

[0011] 所述水溶性硅酸盐优选为碱金属硅酸盐和硅酸。

[0012] 可通过添加 pH 调节剂或借助于离子交换,使水溶性硅酸盐发生聚合和 / 或沉淀。也可采用使二氧化硅颜料发生聚合和形成的其它已知方法,如渗析或电渗析。重要的是二氧化硅颜料的聚合和形成发生在基材表面。因而,必须对水溶性硅酸盐进行处理,以使二氧化硅颜料聚合并形成于所述表面上。

[0013] 为使二氧化硅颜料聚合并形成于基材表面上,可通过将 pH 值调节剂添加于基材表面来对基材进行处理。pH 值调节剂可以是 pH 值降低剂或 pH 值提高剂。形成二氧化硅颜料的反应是公知的在降低或提高的 pH 值下水溶性硅酸盐优选碱金属硅酸盐或硅酸的反应。优选的是所述溶液包含碱金属硅酸盐并将 pH 值降低剂添加至基材表面以使二氧化硅颜料形成于基材表面。形成二氧化硅颜料的反应为在提高或降低的 pH 值下硅酸的反应也是可行的。

[0014] 通过将包含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂分别添加于基材表面,可直接在所述基材表面之上制备二氧化硅颜料,从而避免上述制备方面的缺点,例如相容性和流动性、二氧化硅颜料的运送和存放。

[0015] 通过将包含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂分别添加于基材表面,将发生二氧化硅颜料形成反应。该反应可在将 pH 值调节剂和包含水溶性硅酸盐的溶液添加于基材表面过程中或者将 pH 值调节剂和包含水溶性硅酸盐的溶液添加于基材表面之后发生。

[0016] 所述 pH 值降低剂可以是无机酸或有机酸例如硫酸、盐酸或醋酸,酸盐,颜料或气体。pH 值降低剂的其它实例为原硼酸钠(硼砂)、硫酸氢钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠、二氧化碳、或者两种或更多种所述物质的组合。也可单独使用弱碱与强酸的酸盐例如硫酸铵、硫酸铝、聚合氯化铝(PAC)、聚合硝酸铝(PAN)等,或者组合使用任意的上述物质。

[0017] 所述 pH 值提高剂可以碱性溶液,例如氢氧化钠或氢氧化钙。

[0018] 水溶性硅酸盐在降低或提高的 pH 值下进行反应的过程中,可能形成多种不同类型的二氧化硅颜料,例如二氧化硅凝胶、沉淀二氧化硅和胶态二氧化硅。所形成的二氧化硅颜料的类型取决于反应过程中的 pH 值。因而,可通过所述 pH 调节剂的添加量和浓度控制基材表面之上所形成的二氧化硅的具体类型。形成二氧化硅的反应过程中 pH 值可以是碱性的、中性的甚或酸性的。如果添加 pH 值降低剂,则在 pH 值降低时将发生反应,尽管中和含水溶性硅酸盐的溶液的 pH 值或使其成为酸性有时是优选的但也不总是必需的。根据所使用的 pH 调节剂,形成不同类型的二氧化硅颜料。例如若使用聚合氯化铝,则制得硅酸铝。

[0019] 任何水溶性硅酸盐均可用于本发明的方法,优选碱金属硅酸盐例如硅酸钠(水玻璃)或硅酸。

[0020] 先将含水溶性硅酸盐的溶液添加至基材表面,再添加 pH 值调节剂。也可先将 pH 值调节剂添加至基材表面,再添加含水溶性硅酸盐的溶液。在所述溶液添加至基材表面之后,发生形成二氧化硅的反应。

[0021] 还可以将 pH 值调节剂和含水溶性硅酸盐的溶液在添加于基材表面之前直接混合。从而在所述溶液添加于基材表面之过程中、直接之前或之后发生形成二氧化硅的反应。还可以使形成二氧化硅颜料的反应推迟发生，因而即使在添加之前将溶液混合，所述反应也可在基材表面发生。

[0022] 优选的是大部分二氧化硅颜料形成于基材表面以实现上述优势，特别是实现颜料与纤维粘结性的提高。

[0023] 为了使基材具有表面或内部强度或者湿强度，可将一种或数种粘结剂添加于 pH 值调节剂和 / 或含可溶性硅酸盐的溶液中。还可单独添加粘结剂，即不将粘结剂与 pH 值调节剂或含水溶性硅酸盐的溶液混合。可用粘结剂有淀粉、羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素、树脂类、纳米纤维素或微原纤化纤维素、蛋白质、聚乙烯醇 - 聚乙酸乙烯酯共聚物、基于丙烯酸酯的聚合物、瓜尔豆胶、聚乙烯醇 (PVOH)、聚乙酸乙烯酯 (PVA)、苯乙烯 - 丙烯酸酯共聚物、苯乙烯 - 丁二烯共聚物、或者所述物质的混合物。也可使用其他粘结剂或流变调节剂。

[0024] 还可将其他添加剂添加于 pH 值调节剂和 / 或含可溶性硅酸盐的溶液。所述添加剂的实例有光学增亮剂 (OBA)、氯化钙、阳离子性聚合物、有机或无机颜料、交联剂、增湿剂、纤维、底漆、疏水剂、抗微生物剂或润滑剂。

[0025] 可以多种不同的方式将含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂施用于基材表面。可行方法的实例有：借助于轧辊并结合使用一个或数个膜压机 (film press)；借助于穿过基材放置成一行或数行的喷嘴，所述喷嘴适于至少两种组分的配料；借助于帘幕式涂覆机；或所述方法的任意组合。如果使用帘幕式涂覆机，那么两个或更多个帘幕可来自同一个涂覆机。如果添加含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂两者，那么通过一个帘幕添加含水溶性硅酸盐的溶液，通过另一个帘幕添加 pH 值调节剂。

[0026] 还可通过使用单张纸或卷筒纸印刷机或转印机进行含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂的施用。胶版、柔性版或喷墨印刷机例如可首先印刷含水溶性硅酸盐的溶液，然后将 pH 值调节剂转移至表面，从而在未进行中间干燥或进行了中间干燥的情况下施用第三层之前，形成湿压湿施用步骤。

[0027] 还可使用原位喷雾系统将含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂定量施加于基材表面。所述处理之后可进行干燥或者冲击式或非冲击式印刷。

[0028] 如果将 pH 值调节剂和含水溶性硅酸盐的溶液在添加于基材表面之前直接混合，那么优选的是该混合在喷嘴中或在轧辊上进行，所述喷嘴或轧辊随后将所形成的二氧化硅转移至基材。

[0029] 优选的是使用 pH 值调节剂和 / 或含水溶性硅酸盐的溶液处理基材的两面，但也可仅仅处理基材的一面。

[0030] 优选的是基材的每一面添加  $0.1\text{--}20\text{g/m}^2$  二氧化硅颜料。然而，基材的二氧化硅颜料量取决于制成的最终产品的最终用途。如果最终产品为用于打印的优质纸张，那么二氧化硅含量可优选为每面  $0.1\text{--}10\text{g/m}^2$ 。然而，如果最终产品为中高品质的喷墨打印纸，那么优选二氧化硅含量更高。对添加于基材的溶液中水溶性硅酸盐的浓度进行调节，使得基材表面上二氧化硅的含量在所需的范围之内，即对所述溶液中水溶性硅酸盐的浓度和所述溶液的添加量进行调节，使得所述表面之上二氧化硅的含量在所需的范围之内。还可对 pH 值调节剂的浓度进行调节，以调节并改善纸张的某些功能特性，例如静电性、油墨固着机制或

脱墨性。

[0031] 本发明的优势在于：相比于按照现有技术所述将二氧化硅颜料直接添加于基材表面，可提高所添加溶液的干含量。由于含水溶性硅酸盐的溶液和 pH 值调节剂分别添加于基材表面，因为避免了前述含二氧化硅颜料的溶液所带来的问题，从而可提高所添加溶液总的干含量。从而，添加于基材的水较少，降低了干燥的需求。

[0032] 由于优选的是二氧化硅颜料的形成发生在基材表面之上，因而二氧化硅颜料与纤维结合得更牢固，可在不降低基材品质的情况下减少粘结剂的量。由于含水溶性硅酸盐的溶液直接添加于基材表面，因而所述基材表面上的纤维会吸收部分所述溶液，从而所形成的二氧化硅颜料会部分地引入至所述基材表面的纤维结构中，这将提高二氧化硅颜料与所述基材之间的结合性。

[0033] 此外，在水溶性硅酸盐和 pH 值调节剂的反应过程中，形成了不同的盐。在现有技术中，一般在造纸厂所用二氧化硅颜料的制造过程中将这些盐清洗掉。然而，根据本发明在水溶性硅酸盐在基材表面之上进行反应的过程中，没有将所形成的盐清洗掉。已证实这些盐的存在改善了基材的性能，这是由于这些盐例如可用于调节基材的电性能。形成何种类型的盐取决于所使用的化学物质，但所述盐例如可以是钠盐、铝盐或钙盐。

[0034] 还可制造表面之上具有多于一个的二氧化硅颜料层的基材。这可通过例如添加含水溶性硅酸盐的第二溶液和第二 pH 值调节剂来实现。还可以相同的方式制造两个以上例如三个、四个、五个或更多个二氧化硅层。

[0035] 本发明方法的另一优势在于：还可将阳离子性聚合物添加于基材表面，而没有产生上述缺点。由于阴离子性二氧化硅粒子的形成发生在基材表面之上，因而在向基材表面添加组分之前阴离子性二氧化硅粒子和阳离子性聚合物没有发生混合。从而，阴离子性二氧化硅粒子和阳离子性聚合物不能够进行反应形成上述沉淀。

[0036] 最有效的阳离子性聚合物是阳离子性淀粉、阳离子性瓜尔豆胶和阳离子性聚丙烯酰胺，这些阳离子性聚合物在造纸方面的应用在现有技术中已有描述。其他阳离子性聚合物也可与二氧化硅颜料组合使用，这可以是单独的或与阳离子性淀粉、阳离子性瓜尔豆胶和阳离子性聚丙烯酰胺一起的。所述阳离子性聚合物的实例有聚乙烯亚胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酰胺与 2- 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的共聚物、胺 - 表氯醇的缩合产物、以及聚胺与二羧酸缩合然后使预聚物与表氯醇进一步反应得到的阳离子性湿强度树脂。阳离子性淀粉尤为有效，这在于其具有成本低和赋予纸张干强度的优点。所用的阳离子性淀粉可来源于任何常见的淀粉生产原料，例如玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉和木薯淀粉，但马铃薯淀粉通常产生最符合需求的阳离子化产物。

[0037] 可通过采用本发明的方法避免上述缺点并明显降低基材特别是喷墨打印纸的生产成本。由于不需要对二氧化硅颜料进行干燥或预处理来使二氧化硅颜料足够稳定以运送至使用地（通常是从制造商处到客户的工厂），因而根据本发明制造含二氧化硅颜料的基材所需的能量得以降低。此外，由于可提高添加于表面的溶液的干含量，因而根据本发明制造基材所需的能量降低。

[0038] 在添加 pH 值调节剂和 / 或含水溶性硅酸盐的溶液之后，对基材进行干燥，以形成干燥的基材。可采用所有已知的干燥纤维素基材的方法。由于在干燥过程中基材表面的温度尤为升高，因而在基材干燥的过程中可加速形成二氧化硅颜料的反应。因此，二氧化硅颜

料可在基材干燥的过程中形成。

[0039] 本发明的基材表现出纤维与所形成的二氧化硅颜料之间增强的结合力。此外，所述基材包含盐类，所述盐类形成于制造二氧化硅颜料的过程之中。所述基材优选为纸张或纸板印刷基材，其将在随后的印刷工艺中进行印刷。

[0040] 就本发明而言，基材是指包括但不限于含有纤维素纤维的纸张或纸板。还包括适于印刷的其他材料，例如塑料、覆有聚合物的纸张或纸板、纺织品等。还可提供用作阻燃剂（含二氧化硅颜料）的基材，即阻燃基材。

[0041] 所述基材包含纤维素纤维，这是指不仅包括纤维素纤维还包括所有源自纤维素纤维的组分。所述组分的实例有微原纤化纤维（纳米纤维素）或再生纤维素。所述纤维素纤维可以是软木和 / 或硬木纤维。