

[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 200310115663.X

[51] Int. Cl.

D21H 19/44 (2006.01)

D21H 19/82 (2006.01)

D21J 1/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400748C

[22] 申请日 2003.10.15

[21] 申请号 200310115663.X

[30] 优先权

[32] 2002.10.15 [33] WO [31] PCT/US02/33113

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 R·乌尔舍勒 J·A·勒佩尔三世

P·J·萨尔米宁 F·多米勒

[56] 参考文献

GB838392A 1960.6.22

US4230743A 1980.10.28

BE852751A 1977.9.22

US3436022A 1969.4.1

审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 7 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种生产涂布基质的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产涂布基质的方法，包括以下步骤：a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕至少包含一种能反应的组分，b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

1. 一种制造涂布基质的方法，包括下列步骤：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕包括能相互反应的第一组分和第二组分；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触，

其中，所述的幕至少包含两层，并且其中顶层在 25℃时的粘度为 90 至 2000 cps。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的方法包括下列步骤：

a) 形成一种复合材料的、多层自由流动的幕，所述的幕其中一层包括能与另一层的第二组分反应的第一组分；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述的步骤 a) 的多层自由流动的幕中在含有第一组分的层与含有第二组分的层之间至少有一个中间层。

4. 根据权利要求 2 和 3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 a) 中能相互反应的第一组分与第二组分的反应类型选自：阴离子—阳离子交互作用，交联反应，自由基反应，逐步聚合反应，加成反应，紫外线诱导固化反应，电子束诱导固化反应，酸碱反应，絮凝或聚沉反应及其结合。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，包括以下步骤：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕中至少有一层含有第一组分或第二组分，以及

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，包括以下步骤：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕至少有一层包含能相互反应的第一组分和第二组分，以及

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于步骤 a) 中能相互反应的至少一种第一组分与至少一种第二组分的反应类型选自：阴离子—阳离子交互作用，自由基反应，逐步聚合反应，加成反应，紫外线诱导固化反应，电子束诱导固化反应，酸碱反应，絮凝或聚沉反应及其结合。

8. 根据权利要求 5 或 6 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中所述自由流动的幕是一个复合的, 多层的自由流动的幕。

9. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的第一组分与第二组分的反应在自由流动的幕中和/或当其应用于基质时和/或当通过加热、加压、照射和/或氧气引发时发生。

10. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的第一组分是聚乙烯醇, 第二组分是硼砂。

11. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的第一组分是阳离子淀粉, 第二组分是阴离子涂布组合物。

12. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中自由流动的幕中包括保证适印性能的顶层。

13. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质的克重从 20 到 400 g/m²。

14. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 30g/m²。

15. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 20g/m²。

16. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 10g/m²。

17. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕的干涂布量少于 60g/m²。

18. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少有 3 层。

19. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少有 4 层。

20. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少有 5 层。

21. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少有 6 层。

22. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中包括有至少一种颜料的至少一层。

23. 根据权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述颜料选自: 粘土, 高岭土, 滑石, 煅烧粘土, 碳酸钙, 二氧化钛, 缎光白, 合成的聚合物颜料, 氧化锌, 硫酸钡, 石膏, 硅石, 氢氧化铝, 云母和硅藻土。

24. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有粘合剂。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其特征在于所述的粘合剂选自: 苯乙烯-丁二烯胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-马来酐胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯-马来酐胶乳, 多糖, 蛋白质, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙烯醇, 聚乙酸乙烯酯, 纤维素衍生物及它们的混合物。

26. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有至少一种光学增白剂。

27. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有至少一种表面活性剂。

28. 据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 40wt%。

29. 据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 50wt%。

30. 据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 65wt%。

31. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 10wt%。

32. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 40wt%。

33. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 45wt%。

34. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质是基纸或纸板。

35. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质既不预涂布也不预压光。

36. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中

连续的基质的速度至少是 300m/min。

37. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 b) 中连续的基质的速度至少是 400m/min。

38. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 b) 中连续的基质的速度至少是 500m/min。

39. 一种由权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法制得的涂布基质。

40. 根据权利要求 39 所述的涂布基质，其特征在于涂布基质是涂布纸或纸板。

41. 一种生产涂布基质的方法，包括以下步骤：

a) 形成自由流动的幕，所述的幕含有至少一种能与其自身或与其它化合物反应的组分，

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触，

其中所述幕中的至少一种组分在涂布的过程中开始反应，并且在涂布过程完成之前基本上完全反应。

42. 根据权利要求 41 所述的方法，包括以下步骤：

a) 形成自由流动的幕，所述的幕中有至少一层含有能相互反应的第一组分和第二组分，

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

43. 根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于步骤 a) 的自由流动的幕是一个复合的，多层自由流动的幕。

44. 根据权利要求 42 所述的方法，其特征在于步骤 a) 中能相互反应的第一组分与第二组分的反应类型选自：阴离子—阳离子交互作用，自由基反应，逐步聚合反应，加成反应，紫外线诱导固化反应，电子束诱导固化反应，酸碱反应，絮凝或聚沉反应及其结合。

45. 根据权利要求 42 所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的第一组分与第二组分之间的反应在自由流动的幕中和/或当其应用于基质时和/或当其用加热、照射和/或氧气引发时发生。

46. 根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于步骤 a) 中自由流动的幕中包括保证适印性能的顶层。

47. 根据权利要求 43 所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 30g/m²。

48. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 20g/m^2 。

49. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中至少有一层的干涂布量少于 10g/m^2 。

50. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕的干涂布量少于 60g/m^2 。

51. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少含有 3 层。

52. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少含有 4 层。

53. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少含有 5 层。

54. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕至少含有 6 层。

55. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层幕中包括含有至少一种颜料的至少一层。

56. 根据权利要求 55 所述的方法, 其特征在于所述颜料选自于: 粘土, 高岭土, 滑石, 煅烧粘土, 碳酸钙, 二氧化钛, 缎光白, 合成的聚合物颜料, 氧化锌, 硫酸钡, 石膏, 硅石, 氢氧化铝, 云母和硅藻土。

57. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有粘合剂。

58. 根据权利要求 57 所述的方法, 其特征在于所述的粘合剂选自: 苯乙烯-丁二烯胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳, 苯乙烯-马来酐胶乳, 苯乙烯-丙烯酸酯-马来酐胶乳, 多糖, 蛋白质, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙烯醇, 聚乙酸乙烯酯, 纤维素衍生物及它们的混合物。

59. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有至少一种光学增白剂。

60. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层含有至少一种表面活性剂。

61. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流

动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 40wt%。

62. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 50wt%。

63. 根据权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中至少有一层的固体物质含量至少是 65wt%。

64. 根据上权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 10wt%。

65. 根据上权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 40wt%。

66. 根据上权利要求 43 所述的方法, 其特征在于步骤 a) 中的多层自由流动的幕中的固体物质含量至少是 45wt%。

67. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质是基纸或纸板。

68. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质既不预涂布也不预压光。

69. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质的速度至少是 300m/min。

70. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质的速度至少是 400m/min。

71. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质的速度至少是 500m/min。

72. 根据权利要求 41 所述的方法, 其特征在于步骤 b) 中连续的基质的克重从 20 到 400 g/m²。

73. 一种由权利要求 41 所述的方法制得的涂布基质。

74. 根据权利要求 41 所述的涂布基质, 其特征在于所述涂布基质是涂布纸或纸板。

75. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的幕用狭缝模具形成。

76. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的幕用滑动模具形成。

77. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的幕中至少有一层含有聚环氧乙烷。

78. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的幕的与被涂布的基质接触

的界面层中含有聚环氧乙烷。

79. 根据权利要求 41 所述的方法，其中所述幕用狭缝模具形成。

80. 根据权利要求 41 所述的方法，其中所述的幕用滑动模具形成。

81. 根据权利要求 41 所述的方法，其中所述的幕中至少有一层含有聚环氧乙烷。

82. 根据权利要求 41 所述的方法，其中所述的幕的与被涂布的基质接触的界面层中含有聚环氧乙烷。

83. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的第一组分是淀粉，第二组分是二醛。

84. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的第一组分是环氧官能团聚合物，第二组分是氨基硬化剂。

85. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的第一组分是多羟基化合物，第二组分是聚异氰酸酯。

86. 根据权利要求 1-3 中的任意一项所述的方法，其特征在于步骤 a) 中的第一组分是氨基硅酯，第二组分是缩水甘油硅烷酯。

一种生产涂布基质的方法

技术领域

本发明涉及一种生产涂布基质的方法。更具体地说，本发明涉及一种生产涂布纸或纸板的方法。

背景技术

通常涂料组合物被应用于所述的基质，在涂布基质的制造中，涂布方法有例如刮板涂式，刮条涂式，逆辊涂式。线速度可能超过 1000m/min。任意一种或所有的这些方法一般都是连续的给移动的基质提供涂料。

然而，上述的每一个应用方法在本质上都存在一些问题，从而导致涂布表面的质量低劣。在使用刮板涂式涂布方法的情况下，在刀片下面的微粒沉淀会导致涂层中有条纹，这将降低涂布纸或纸板的质量。另外，为使刮板获得预期的涂布量而必须提供的高压，对基质来说是个重压，能导致基料网的破损，从而导致生产效率的降低。而且，由于有色涂料具有高磨蚀性，为了保持涂膜表层的平坦，刮板必须定期更换。同样，涂料在纸或纸板基质表面的分布受到基质表面不规则的影响。涂布于纸或纸板的表面的涂料分布不均匀会导致表面出现斑点或杂色，从而导致印刷效果低劣。

刮条(杆)式的涂布方法受到所用的有色涂料颜色的固体含量和粘度的限制。辊棒式涂布方法提供的有色涂料通常其固体含量和粘度要比刮板涂式的有色涂料的颜色要低。因此，对于刮条式的涂布方法，应用于纸或纸板表面的涂布量是不可能随意改变的。当涂料的固体含量、粘度和涂布量这些参数不平衡时，就会不令人期望地导致涂布纸或纸板的表面质量下降。而且，被有色涂料磨蚀的辊棒为保持涂布表层的平坦，需要定期更换。

辊涂式（薄膜）涂布方法是一种给纸和纸板提供有色涂料的特殊的复合方法，其操作条件范围狭小，这与基质的表面特征、基质孔隙率、涂料固体含量和涂料的粘度有关，而这些变量必须在获得每个操作速度和每个要求的涂布量时被测定。这些变量的不平衡会导致在涂布纸表面形成不均匀的膜裂，从而导致印刷质量低劣，或者会在纸张离开涂布缝隙时喷溅出小的涂料

滴。这些小滴如果再沉积在纸张表面的话,会导致印刷质量低劣。而且,使用辊式涂布方法提供给纸或纸板的最大涂布量明显要比使用刮板涂式或刮条式涂布方法的低。这种涂布量的制约在高速涂布时显得特别明显。

上述所有方法的共同特征是纸料的表面通常有不规则的凹凸表面,而提供给纸料的涂布液的量是取决于它是应用于凸表面的还是凹表面。因此,涂布的厚度及与其相关的吸墨性能,将随着被覆纸的表面而变化,从而导致印刷时图象不规则。尽管有这些缺点,但由于这些涂布方法经济,特别是能有很高的线速,这些涂布方法仍然在造纸工业中占主导地位。

所述的所有涂布技术的共同特征是向基质提供涂布液是过量的,需要计量去除。在使用反应涂料的情况下,该涂料包含能相互反应的反应物,在所计量过量涂料内发生的反应是无用的。而且,为获得良好的流动性,所述的每种涂布方法都要受到流变的制约,因此反应添加物的增加能改变涂料的流变轮廓使涂布性能降低。在很多场合,反应的化学物质用于给涂布基质赋予功能;然而,这些涂料要通过后续的涂布或者转化步骤才能应用,那就增加了复杂性和费用。

幕涂是一种相关的新的涂布技术。EP-A517223 和日本专利申请 JP-94-89437, JP-93-311931, JP-93-177816, JP-93-131718, JP-92-298683, JP-92-51933, JP-91-298229, JP-90-217327 和 JP-8-310110 披露了对于移动的纸表面,使用幕涂方式应用一层或更多的有色涂料层。更明确的说,现有技术是这样的:

(i) 幕式涂布方法常用于将一有色涂层涂布于纸基质上以制造单层有色涂布纸。

(ii) 在使用刮板涂布方法涂布单层有色顶层之前,幕式涂布方法常用于将一有色底层涂布于纸基质上。如此,通过连续进行有色涂布就可以制造多层有色涂布纸。

(iii) 幕式涂布方法常用于将一有色顶层涂布于纸基质上,该纸基质事先已用刮板涂布方法或多辊涂布方法预涂上一层有色涂料。如此,通过连续进行有色涂布就可以制造多层有色涂布纸。

(iv) 幕式涂布方法常用于将两层专用有色涂层涂布于纸基质上,以便单层涂布在连续涂布方法中得到应用。如此,通过连续进行有色涂布就可以制造多层有色涂布纸。

如上面讨论的现有技术所披露的，用幕涂的方法将单层的有色涂料用于移动的纸张表面，如此可能生产出相对于使用常规涂布方法具有较高质量的涂布纸表面。然而，用幕涂技术将单层的有色涂料的连续应用会受到幕涂工艺中动力学因素的制约。尤其是对于轻质涂料来说，只能在比用常规的涂布方法更低的涂布速度下进行，因为在高涂布速度下幕涂是不稳定的，而且这也会导致低劣的涂布表面。遗憾的是，无论用上述任何一种方法，由于涂布位置的需要量，辅助部件如驱动器，干燥器等的需要量，以及容纳机器所需要的空间，在连续的涂布位置下，将单层有色涂料连续地应用于纸或纸板都要投入大量的资本。

涂布了一层具有功能性添加剂的涂料的纸和纸板被称为功能性产品，其涂料被称为功能性涂料，这些功能包括有：抗渗性，适印性能，胶粘性，释放性以及如颜色，亮度，不透明性，光泽度等的光学性质。赋予这些性能的涂布成分也可称之为功能性添加剂。功能性产品包括各类纸，如自胶粘纸，邮票纸，墙纸，有机硅释放纸，食物包装纸，防油纸，防水纸，饱和带状衬纸。

用幕涂方法同时涂布多层涂料的应用已经广为人知了，美国专利 3508947 和 3632374 已经描述了将感光材料应用于纸张和塑料基质上。然而，由于感光液和乳剂的粘性和固体含量都低，只能在低涂布速度下应用。

除了应用于感光材料外，用幕涂方法同时进行多层涂布也已在制造力敏性复印纸的技术中公开了。例如，美国专利 4230743 披露了在一个具体实施方式中底层和第二层同时涂布于移动的纸料上，其中底层由作为主要成分的微胶囊组成，第二层由作为主要成分的显色剂组成。然而，据报道这种纸张与连续涂层得到的纸张具有同样的性质。此外，这种含有显色剂的涂料在 22℃时粘度为 10-20cps。

日本专利申请 JP-10-328613A 公开了用幕式涂布方法将两涂层同时涂布于纸料上以制造喷墨纸。根据其提到的所用的涂布成分是固体含量相当低（8%重量百分比）的水溶液。此外，为了获得涂渍溶液的非牛顿力学的特性需要添加增稠剂。日本专利申请 JP-10-328613A 的实施例披露了在涂布时线速在 400m/min 以下时涂布质量才是可接受的。涂布方法的低运转速度不适合生产经济的印刷纸，特别是商品印刷纸。

由于常规生产商业用纸的涂布技术的不足，人们期待着有一种涂布方法

能够改善涂布基质的性质，如所得的涂布基质的印刷质量。

对于本发明来说，最根本的技术问题是克服现有技术的缺点，从而提供一种能用包含一种或多种反应物的涂料的涂布方法。本发明的另一方面是提供一种所用涂料的性质不会受到涂料中存在的反应物之间相互反应的不利影响的涂布方法。而且，本发明的另一个目的是提供改进性能的涂布基质和生产这种涂布基质的方法。

发明内容

解决本发明的技术问题所用的生产涂布基质的方法包括以下步骤：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕含有能相互反应的至少一个第一组分和一个第二组分；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

在一个具体实施方式中，本发明是生产一种涂布基质的方法，包括如下步骤：

a) 形成一个组合物，多层自由流动的幕，所述的幕至少包括两层，每一层幕至少有一个第一组分能与另一层的至少一个第二组分反应；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

在优选的具体实施方式中，在含有第一组分的层与含有第二组分的层之间至少有一层内层。

在另一个具体实施方式中，生产涂布基质的方法发明解决了本发明的问题，该方法包括以下步骤：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕中包括至少一个组分能与其自身或与另一种化合物反应；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触，

所述幕中的至少一个组分在涂布的过程中开始反应，从本质上来说，在涂布过程完成之前会完全反应。

在另一个具体实施方式中，生产涂布基质的方法解决了本发明的问题，该方法包括：

a) 形成一个自由流动的幕，所述的幕至少有一层包括能反应的组分；

b) 将所述的幕与一个连续的基质接触。

形成步骤 a) 中自由流动的幕的至少一层的组合物中可包括能够相互反应

的至少一个第一组分和至少一个第二组分，或者可以包含一个反应系统，其中至少一个反应组分的反应能通过用组分中的催化剂，引发剂或活化剂的方法诱导或者通过暴露在如加热或辐射能量下诱导。这里使用的“反应组分”意思是能反应的材料和/或引发催化或者其他反应中含有的材料。这里使用的“涂布方法”意思是一种包括涂布一个点基质的方法使涂布是固定的和/或涂布基质已完成待售。

优选地，所述步骤 a) 的自由流动的幕是复合的多层自由流动的幕。

能使幕涂用于反应涂料的，有优选的三种主要方法，它们是：

- 1) 预涂布反应——能相互反应的第一和第二组分正好在涂布液通过之前或通过幕涂顶端的时候，加入到所述的涂布液中，也可以通过直接混合；
- 2) 涂布反应——这步中，将两层或者更多的反应层准备好并且在下落的幕中合并，以使反应能在涂布应用过程中开始。
- 3) 后涂布反应——在这里，将至少一个反应层引入涂料中，而且反应是在将所述的涂料用于基质之后但在涂布基质完成之前进行的。

因此，优选地，在自由流动的幕中和/或用于基质的时候，和/或被如压力，热量，PH 的改变，照射等引发的时候，和/或暴露在一种气体或蒸气下，如氧气或者氨气下，步骤 a) 的第一与第二组分在涂布的模具或顶端进行。

步骤 a) 的第一组分和第二组分的相互反应的类型是不受限制的，可以是如，阴离子—阳离子交互作用；交联反应；自由基反应；逐步聚合反应；加成反应；固化反应，如紫外线诱导的，氧气诱导的，催化反应或电子束诱导的固化反应；酸碱反应；接枝反应；开环反应；沉淀反应；变相反应；絮凝/聚沉反应或几种的结合。反应的第一和第二组分的化合物有如下：聚乙烯醇和硼砂；阳离子淀粉和阴离子涂布物；淀粉和二醛；环氧官能团聚合物和胺固化剂；聚异氰酸酯和多羟基化合物。在本发明优选的具体实施方式中，在涂布过程中包括的反应在实际上缺乏外部能源下，在室温下就能很好的进行。

在优选的具体实施方式中，如果所述的组分在同一层的话，那么至少一种第一组分和至少一种第二组分的交联反应就不包括在其中。优选地，本发明的方法在没有电子束照射下进行。

在另一个优选具体实施方式中，不包括通过向涂布组分中加入氯化钙溶液而诱导的絮凝作用。

所述的阴离子—阳离子的交互作用涉及阴离子化合物与阳离子化合物在

涂布液中的反应，为此所述涂布液的性质由于阴离子—阳离子的交互作用而改变了。性质的改变也许由絮凝作用引起，会使得用刮板，辊棒，喷枪（气刀）的涂布技术不能将所述涂料用于基质。

本发明的基质优选为原纸或纸板从而可制备涂布原纸或纸板。

在优选的具体实施方式中，感光纸和/或力敏性复写纸是不包括在本发明的范围中的。术语“不包括感光纸”的意义可以解释为在本发明的实施中所用幕的每一层都不包括含银化合物。术语“不包括力敏性复写纸”的意义可以解释为所用的幕的单独层或不同的层之间都不包含微囊化颜色模板和显色剂的组合。

根据本发明，当用一个具有滑动喷嘴排列的幕涂单元提供多层液体涂层以形成连续的多层幕时，各幕层就可以同时应用。另一种可以选择地，一种挤压式的供应头，如缝形模具或者有数个邻近的挤出管口的喷嘴可以在本发明的实施中使用。在优选的具体实施方式中，所有通过幕涂单元的涂布液都用于基质。优选地，在所述的幕应用于基质之前，在成形的幕的边缘只有一小部分的涂布液被除去了。通过幕涂单元的涂布液和不用于基质的涂布液将被除去。

根据本发明的优选实施例，自由流动的幕中的至少一个幕层包括至少一种颜料。优选地，制造一种以印刷为目的纸，至少有两个涂层包括至少一种颜料。优选地，有一个保证可印性的顶层。所述的层改善了表面性质，如光泽度或光滑度，而且可以任意地不着色的。商用印刷纸的生产，涂布两个有颜料的涂层对大部分的用途来说已经足够了。

令人惊讶地本发明人显示了通过本发明的方法，用包括反应组分的涂布配方能很容易地制备改性的涂布基质，如纸和纸板。

在本发明中所用的幕有一个底层或界面层和任意地一个顶层，和/或任意地一层或更多的内层。每一层包括液体，乳剂，悬浮液，分散剂或溶液。本发明的涂布幕可至少包括一个层，同样包括至少2层，至少3层，至少4层，至少5层，至少6层或更多层的具体实施方式。幕中的层包括一层或更多的打印层，一层或更多的功能层，一层或更多的空间层，一层或更多的涂层，一层或更多的赋予反应功能的层和类似的或任何所述的组合。空间层是将至少另外两层隔开。例如，在两个有反应组分的层之间的空间层是用来将延迟组分间反应的开始。

本发明的一个涂层优选地包括至少一种颜料和/或粘合剂，这个涂层配方与常规的纸张涂层的配方可以相同或不同。一个涂层的主要功能是覆盖基质表面，这已在纸张涂层技术中为人熟知了。常规的涂料配方，像在工业中提到的涂布颜色，能作为涂布层使用。在本发明的方法中有用的颜料包括粘土，高岭土，滑石，煅烧粘土，碳酸钙，二氧化钛，缎光白，合成的聚合物颜料，氧化锌，硫酸钡，石膏，硅石，氢氧化铝，云母和硅藻土。尤其优选高岭土，滑石，煅烧粘土，碳酸钙，二氧化钛，缎光白，合成的聚合颜料包括中空的聚合颜料。

在本发明实施中有用的粘合剂包括，例如：苯乙烯-丁二烯胶乳，苯乙烯-丙烯酸酯胶乳，苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳，苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳，苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳，苯乙烯-马来酐胶乳，苯乙烯-丙烯酸酯-马来酐胶乳，多糖，蛋白质，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，环氧树脂，纤维素衍生物，和聚氨基甲酸酯。优选的粘合剂包括如：羧化苯乙烯-丁二烯胶乳，羧化苯乙烯-丙烯酸酯胶乳，羧化苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳，羧化苯乙烯-马来酐胶乳，羧化多糖，蛋白质，聚乙烯醇和羧化聚乙酸乙烯酯胶乳。多糖包括：琼脂，藻酸钠，淀粉，包括如热改性淀粉的改性淀粉，羧甲基化淀粉，羧乙基化淀粉和氧化淀粉。在本发明中所用的蛋白质例子包括清蛋白，大豆蛋白和酪蛋白。更广的粘合剂范围可以是商业用的粘合剂。

当使用多层的幕时，幕中每层的涂布量能够调节的，从而获得预期所要的涂布基质性质。多层的幕的层中至少有一层期望有少于 30g/m^2 的干涂布量，优选少于 20g/m^2 ，更优选 10g/m^2 ，更优选 5g/m^2 ，最优选 3g/m^2 。

本发明的幕包括一个界面层，这层与被涂布的基质接触。这个界面层的一个重要的作用就是提高基质纸的湿度。所述界面层有不只一个功能。例如，除了湿度的增加外，界面层可覆盖基质，改善功能，如粘附性，定型性，硬度或各功能的组合。界面层可以包括一个反应组分或可以没有反应物。当用于多层的幕时，界面层最好相对薄一点。用于多层的幕的界面层的涂布量优选从 0.1 到 5g/m^2 ，更优选从 1 到 3g/m^2 。

在本发明的优选具体实施方式中，界面层包括下列物质的一种或一种以上：分散剂，如胶乳，包括碱膨性胀的胶乳，淀粉和聚（乙烯丙烯酸）共聚物的混合物，或者是水溶性的聚合物，如聚乙烯醇，淀粉，碱溶性胶乳，聚

环氧乙烷，或聚丙烯酰胺。界面层可以任意地着色，优选用于某些用途。

本发明的幕可以包括一层或更多的功能层，功能层的目的是给涂布纸赋予想要的功能。功能层可以选择性的提供，例如，至少下列的一种：适印性；抗渗性，如防潮层，防香层，防水或水汽层，抗溶解层，防油层，防油脂层；抗氧化性；薄板硬度；抗折裂性；纸的定型性；防粘着性；粘附性；光学性质，如颜色，亮度，不透明性和光滑度等。在本发明的一个具体实施方式中，涂料中第一组分与第二组分的反应能赋予层功能。粘性相当大的功能性涂料不能用于常规的连续涂布方法，因为粘性的涂布材料有将基质粘附到定向的辊或其他涂布装置上的趋势。另一方面，本发明同时涂布多层涂料的方法允许将功能性涂层放在顶层下面以保护功能性涂层不与涂布机器接触。

功能层的固体含量可以根据想要的功能大范围的调节。本发明优选的功能层的固体含量可达到功能层总重量的 75%，粘度可达到 10,000cps（布氏粘度，转轴 5,100rpm，25℃），更优选 50 到 3,000cps。优选地，功能层的涂布量为 0.1 至 30 g/m²，更优选为 0.5 至 10 g/m²，最优选为 1 至 3 g/m²。在某些情况下，例如当使用染色剂时或在诸如硼砂的某些反应物的情况下，功能层的涂布量可低于 0.1 g/m²。

本发明的一个功能层可以包括如下的至少一种：乙烯丙烯酸聚合物；聚乙烯；其他聚烯烃；聚亚安酯；环氧树脂；聚酯；粘合剂，如苯乙烯丁二烯胶乳，苯乙烯丙烯酸酯胶乳，羧基胶乳，淀粉，蛋白质或类似的；定型剂，如淀粉，苯乙烯丙烯酸共聚物，苯乙烯马来酐，聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，羧甲基纤维素或类似物；阻挡层，如硅树脂，蜡或类似物。

每个功能层可以包括，但并非限制包括至少一种颜料和/或如前面所述的用于涂层的粘合剂和/或一种或更多的反应物。

如果想要，例如幕的至少一层中可含有至少一种添加剂，至少一种分散剂，至少一种润滑剂，至少一种保水剂，至少一种表面活性剂，至少一种光学增白剂，至少一种颜色的染料或着色剂，至少一种增稠剂，至少一种消泡剂，至少一种防沫剂，至少一种抗微生物剂，至少一种水溶性颜料或着色剂，也包括所述这些的组合或类似物。聚环氧乙烷是一种优选的添加剂，能用于任何一层。在优选的具体实施方式中，环氧乙烷被用作增稠剂，优选至少在内层中。有利地，环氧乙烷的平均分子量至少有 50,000，优选至少有 100,000，更优选至少 500,000，最优选至少 800,000。优选地，所用环氧乙烷的量要足

够防止陷穴，优选小于层中所用固体物质的重量百分比的 2%。

为达到本发明的目的，在多层幕中，离基质纸最远的层被称之为是顶层。这层是要在上面打印的层，虽然本发明的涂布纸用常规的方法如辊杆，刮板，辊涂，刮条或气刀（喷枪）涂布技术及类似方法再进行涂布也是可以生产的。顶层可以是一个涂布层或者是一个功能层，包括光泽层，可以包含一个反应物。在本发明的优选实施例中，顶层相当薄，例如，涂布量从 0.5 到 3g/m^2 。优势在于，这种方法允许在顶层下用相对比较便宜的材料，但生产的纸仍然有很好的打印性。在一个具体实施方式中，顶层是不含无机颜料的。

根据一个显著的优选具体实施方式，顶层有一种发光制剂。发光制剂的新颖组合和同时发生的多层幕涂使光泽度良好的幕涂具有优势。

在本发明中有用的发光制剂，包括光泽添加剂，例如，通过聚合如苯乙烯，丙烯腈和/或丙烯酸单体的聚合反应制备的合成聚合物颜料，包括中空的或实心的聚合物颜料。合成聚合物颜料优选的玻璃转变温度是 $40-200^\circ\text{C}$ ，更优选 $50-130^\circ\text{C}$ ，优选颗粒大小为 $0.02-10\mu\text{m}$ ，更优选 $0.05-2\mu\text{m}$ 。发光制剂的含量是光泽添加剂中固态颗粒的 5—100%重量百分比，更优选 60—100%重量百分比。另一种类型的发光制剂有光泽的清漆，如那些基于环氧丙烯酸酯，聚酯，丙烯酸聚酯，聚亚安酯，聚丙烯酸醚，油性树脂，硝化纤维，聚酰胺，乙烯共聚物，和聚丙烯酸酯类的各种形式。根据本发明的优选实施例，顶层的粘度大于 20cps（在 25°C 时）。优选的粘度范围是 90cps 到 2,000cps，更优选的从 200cps 到 1,000cps。

当幕至少有 3 个层时，其至少有一个内层。倘若一个稳定的幕能保留下来，内层的粘度和固态颗粒物含量不是临界的。内层优选地是功能层或涂布层。当有不只一个内层的时候，可以将功能层和涂布层结合使用。例如，内层可以是相同或不同的功能层的结合，相同或不同的涂布层的结合，或是功能层和涂布层的结合。内层也可能包含反应物。

本发明的方法扩展了纸涂布技术中的局限，给了造纸者空前的灵活性，和制备新涂布纸的能力。

自由流动的幕有一个预期优选的固体含量，至少是 10%重量百分比，优选 40%重量百分比，更优选 45%重量百分比，最优选 50%重量百分比。有利地，自由流动的幕的固体含量可以从 10%至 80%。本发明的一个多层的自由流动的幕的至少一层优选的固态颗粒物的含量至少要 40%重量百分比，优

选至少 50%重量百分比, 更优选至少 65%重量百分比。

本发明的一个具体实施方式的特殊的优势是用幕涂法连续应用至少两个涂层甚至在高速下可获得相当薄的层或者换种说法是很低的涂布量。例如, 在合成幕中每层的涂布量可以从 0.01 到 10g/m^2 , 更优选 0.1 到 3g/m^2 。每层的涂布量可以与其他层的相同, 或者可以与其他层之间有很大的不同; 因此很多的组合都是可能的。

本发明的方法可以生产涂布量范围很广的基质。涂布在纸上的涂布量优选地是从 3 到 60g/m^2 , 更优选地从 5 到 25g/m^2 。在幕中准备的涂料预期的干的涂布量是少于 60g/m^2 , 还可选择少于 30g/m^2 , 还可选择少于 20g/m^2 , 还可选择少于 15g/m^2 , 还可选择少于 12g/m^2 , 还可选择少于 10g/m^2 , 最优选少于 5g/m^2 。

在本发明的一个具体实施方式中, 顶层的涂布量比与基纸或基板接触的层的涂布量要低。顶层的涂布量优选少于与基纸或基板接触的层的涂布量的 70%, 更优选少于 50%。因此在纸或纸板的涂渍操作中所达到的原料利用率就大大提高了。在另一个具体实施方式中, 顶层的涂布量比在它下面的层的涂布量要高。不像常规的涂布方法, 本发明同时进行的多层涂布方法允许用大量相对不贵的原材料, 例如, 低于用较贵原料制成极薄顶层或与贵的反应物如固化剂的结合, 这样完成的涂布产品的质量没有降低。另外, 本发明的方法允许准备以前从未生产过的纸。例如, 在幕中可包括有粘性功能的内层。

无论用哪个具体实施方式, 本发明的一个显著的优点是本发明的方法能在很高的涂布速度下进行, 这种速度迄今为止只能在用刮板涂布, 刮条涂布, 辊涂的方法下才能获得。本发明中通常的线速是至少 300 米/秒, 优选至少 400 米/秒, 更优选 500 米/秒, 在 600—3200 米/秒的范围内, 更优选至少 800 米/秒, 在 800—2500 的范围内。在本发明的一个具体实施方式中线速或基质移动的速度至少 1000 米/秒, 优选至少 1500 米/秒。

优选地, 步骤 b) 的连续网纹基质既不是预涂布也不是预压光的。在另一个实施例, 步骤 b) 的连续网基质不是预涂布的, 在另一个实施例, 步骤 b) 的连续网基质不是预压光的。步骤 b) 的连续网基质有一个优选的克重或基重是 20— 400g/m^2 。

附图说明

图 1 是一个解释幕涂单元 1 的剖视图, 有一个滑动喷嘴排 2, 用来输送幕层的流束 3 以形成一个连续的多层幕 4。当达到动力平衡状态时, 流入滑动喷嘴排 2 的幕层流量与流到滑动喷嘴排外面的流量是完全平衡的。自由下落的多层幕 4 与纸料 5 接触, 其是连续进行的, 这样纸料 5 可用多层幕涂布。通过用一个辊 6 将伴随高速移动的纸料 5 的空气流动的影响减小到最低的方法使纸料 5 的运动方向在涂布区域前迅速的改变。

对现有技术来说本发明方法的优越性是能够通过给基质用一个包括至少两个反应组分的幕, 从而获得有特殊性能的涂布纸。所述方法允许任何人准备具有特殊性质涂布基质, 这是由特殊层中所述反应物的反应赋予的。从现有技术中所知的方法, 应用过量的涂布颜色, 但这些方法不能将含有反应物的涂料用于基质。而且所述的涂布基质适用于一个技术熟练工人所知的任何一种印刷方法印刷。

具体实施方式

下面用实施例来说明本发明。除非有特殊的说明, 所有的百分数都是重量百分数。

实施例:

下列材料用来构成反应的涂布结构中的层:

Ameo: 3-氨丙基-三乙氧基硅烷 (DYNASYLAN AMEO, 来自于 AG, Hanau, 德国)。

碳酸盐 (A): 水中的颗粒大小有 90 % < 2 μ m 的碳酸钙分散体 (HYDROCARB 90 ME, 来自于 Plauess-Srauffer), 固体含量 77%。

碳酸盐 (B): 水中的颗粒大小有 60 % < 2 μ m 的碳酸钙分散体 (HYDROCARB 60 ME, 来自于 Plauess-Srauffer, Oftringen, 瑞士), 固体含量 77%。

催化剂: 有机锡与二月桂酸二丁锡的结合 (来自于 Air Products, Allentown, PA, 美国)。

粘土: 水中的颗粒大小有 98 % < 2 μ m 的 1 号高岭粘土分散体 (HYDRAGLOSS 90, 来自于 J.M Huber Corp., Have de Grace, Maryland, 美国), 固体含量 71%。

环氧物物质: 以固体重量相当于 500 环氧基的环氧树脂为基础的双酚 A

的分散体，水中的固体含量为 55%。

DSP: 乙烯丙烯酸共聚物的分散体 (DSP70, 来自于 The Dow Chemical Company) 水中的固体含量为 15%。

Glyeo: 3-缩水甘油基丙氧基-三乙氧基硅烷 (DYNASILAN GLYEO, 来自于 Degussa AG, Hanau, Germany)。

乙二醛: 反应的多羟基化二醛树脂 (Cartabound GH Liquid, 来自于 Clariant AG Lorrach Germany)。

硬化剂: 氨基的环氧固化剂 (XZ 92441.01 来自于 The Dow Chemical Company)。水中的固体含量 75%

异氰酸盐: 环己-1, 6-二异氰酸盐的脂肪族多异氰酸盐 (Bayhydur VP LS 2319, 来自于 Bayer AG, Leverkusen, 德国)。

胶乳 (A): 羧化本乙烯丁二烯胶乳 (DL 966 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 50%。

胶乳 (B): 羧化本乙烯丁二烯胶乳 (DL 980 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 50%。

胶乳 (C): 碱膨胀的羧化丙烯酸酯胶乳 (XZ 92338 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 27%。

胶乳 (D): 羧化丙烯酸酯胶乳 (XU31215.5 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 51%。

胶乳 (E): 羧化丙烯酸酯胶乳 (UCAR Latex DT 211 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 50.5%。

胶乳 (F): 羧化本乙烯丁二烯胶乳 (DL 939 来自于 The Dow Chemical Company) 水中固体含量为 50%。

聚环氧乙烷: 分子量为 300 的聚环氧乙烷 (PEG 300 来自于 Fluka)。

PVOH: 溶解度为 15% 的低分子量的合成聚乙烯醇 (MOWIOL 6/98, 来自于 Clariant AG, 巴塞尔, 瑞士)。

表面活性剂 (A): 水溶性的二-烷基磺基丁二酸钠 (AEROSOL OT 来自于 Cyanamid, Wayne, 新泽西州 美国), 水中的固体含量为 75%。

表面活性剂 (B): TERGITOL TMN6 水溶性的三甲基壬醇乙氧基化物 6EO (来自于 The Dow Chemical Company), 水中的固体含量为 90%。

增稠剂: 分子量为 900, 000 的无离子水溶性多聚体 (环氧乙烷)

(POLYOX WSR-1105, 来自于 Dow Chemical Company), 水中的固体含量为4%。

增白剂: 二胺-1,2-二苯乙烯二磺酸衍生的荧光增白剂(TINOPAL ABP/Z, 来自于 Ciba Specialty Chemicals Inc., 巴赛尔, 瑞士)。

硼砂: 四硼酸钠, 净含量为>98%, 从 FLUKA 获得。

淀粉(A): 阳离子淀粉(C Size SP5885, 来自于 Cerestar, Krefeld, 德国)。

淀粉(B): 阴离子淀粉(C Film 0311 来自于 Cerestar, Krefeld, 德国)。

涂布方法

按下面表格给出的数量将上述成分混合, 除非有另外指出, 这里所有的成分重量都是用干重。有色涂料制剂的 PH 值可以通过加 NaOH 溶液(10%)来调节, 如表 1 所示。可加入适量水来调制剂剂的固体含量。根据下述的其中一种方法将制剂涂布到纸上。

涂布方法 1: 所用的幕式涂布机是用 Troller Schweizer Engineering(TSE, Murgenthal, 瑞士)生产的多层滑动模具幕式涂布机。幕涂设备装有用细水流润滑的边缘导板, 以及在边缘导板的底部就是涂布纸边缘的正上方装有一个除去边缘润滑水的真空抽气装置。为获得预期的涂布量, 用测体积的泵测定模具的精确体积。另外, 幕式涂布机装有一个真空抽气装置以除去来自于纸基质的从幕冲击区逆流而上界面表面的空气。幕的高度是 300mm。涂料制剂在用来除去气泡之前要预先脱气。在纸料上涂布完后, 纸要用热风干燥器干燥。

涂布方法 2: 除了以下的不同之处, 这种方法与方法 1 是一样的。用由 Leuthold AG 生产的多层滑动模具幕式涂布机将制剂涂布到纸上。当制剂中有挥发性的组分时, 在使用前至少 12 个小时要在没有搅拌的情况下将制剂倒入原料容器中, 所以发生的是自然脱气。当两种涂料制剂需要在输入滑动模具之前反应时, 它们将被抽到一个小的密闭的容器中, 在 600rpm 的速度下用短桨搅拌。

测定方法

布氏粘度

用布氏 RVT 型粘度计测定粘度。(布氏工程实验室, Stoughton 马萨诸塞州, 美国)。将 600ml 的样品放入 1000ml 的烧杯中, 在 25°C, 100rpm 转轴

速度下测定粘度。

纸张光泽度

纸的光泽用 Zehntner ZLR-1050 器在 75°入射角下测定。

油墨光泽度

采用用 Pruefbau Test Printing 元件用 Lorrilleux8588 号红油墨进行测定。
0.8g/m²（或分别 1.6g/m²）的油墨量用于测定涂布纸的测试带上，所用的测试带是用一个钢印刷圆盘安装在长的背面是橡胶的压纸卷筒上的。所用的油墨压力是 1,000N，速度是 1m/s。印刷带要在 20℃，55%的最低室内湿度下干燥 12 小时。然后就用 Zehntner ZLR-1050 仪器在 75°入射角下测定光泽度。

油墨固化度

用 Pruefbau Test Printing 元件测定。在分配器上每分钟分配 250mm³ 的油墨（Huber520068）。一张金属印刷圆盘在分配器上 15 秒钟就被油墨涂染了。这个圆盘放在第一打印位置上。在 400N 的压力下在第二打印位置上放置了一个没有被油墨涂染的金属印刷圆盘。所述的安装在背面是橡胶的压纸卷筒上的涂布纸带在 1000N 的印刷压力，1.5m/s 的速度下被印刷。印刷发生时不需要时间。当带在第一位置印刷完后，将通过移动手柄把带移到第二印刷位置，或者叫粘脏位置。在粘脏位置，在已经印刷的纸和圆盘间放一张空白纸。在 15, 30, 60 和 120 秒时，移动手柄将空白纸向在粘脏位置的已印刷纸样的反方向压。从已印刷的纸上转移到空白纸上的流动油墨的量通过油墨密度器测定，就象光学密度的测定。

亮度

亮度用 Zeiss Elrepho2000 测定。亮度是根据 ISO 标准 2496 在一堆纸片上测定的。结果如 R457 给出的。

不透明性

不透明性是用 Zeiss Elrepho2000 测定。不透明性是在衬背黑色标准的单片上测定（R0）和一堆纸片上测定（R_∞）。结果以 $R0/R_{\infty} \times 100$ （重量百分比）形式给出。

燃尽测定

这个测试是用来解释涂料在未经印刷和已印刷的纸上的分布和均匀度（满涂的样品除外）。

步骤：

1. 将 4×4cm 的纸浸入 10% (重量/重量) 的 NH_4Cl 的水溶液中 1 分钟。
2. 在烤箱中用 120 摄氏度干燥测试纸 3 分钟。
3. 将纸移到电炉上方 5—10cm 处烧焦直至没有烟 (样品不能燃烧)。
4. 测定亮度。这个步骤是涂染黑的涂布纤维, 因此一个更高的亮度值显示了被涂布改良的覆层要比变黑的纤维要亮。

交会角

交会角用 TAPPIT-558 方法用 Fibo1100 动态吸收测定器 (Fibo 系统 AB 瑞典) 测定的。

抗干燥粘附 (IGT)

该测试测量纸张表面在无粘附的情况下接受油墨转移的能力。该测试在 A2 型适印性测试仪上进行, 商业上可在 IGT Reprotest BV 进行。涂布纸张条板 (4 毫米×22 毫米) 在印刷压力为 36 牛顿时用涂上油墨的铝盘印刷, 用摆式驱动系统和从 Reprotest BV 测试仪得到的高粘度测试油 (红色)。印刷完成后, 涂布层开始显示粘附的距离在立体显微镜下作标记。然后标记的距离转化成 IGT 速率曲线, 以厘米/秒为单位的速率从相应驱动曲线上读出。高速率表示对干燥粘附的高抵抗力。

纸张粗糙度

涂布纸张表面的粗糙度用 Parker 印刷品表面粗糙度测试仪测量。涂布纸张的样品薄层在一聚酯薄膜软木板和一测量端部之间用 1000 千帕的压板挤压力夹紧。压缩气体灌入测量仪达到 400 千帕, 测量出在测量端部和涂布纸张表面之间空气的漏出量。较高的数值表示涂布纸张表面的粗糙度较高。

纸张硬度

纸张硬度用 Kodak 硬度法, TAPPI535—PM—79 或 Gurely 硬度法, TAPPI543 测定。

涂布量

在每个涂布实验中获得的涂布量由以下数据计算得到, 将涂料输送到幕式涂层顶部的泵的已知容积流率, 在幕式涂层顶部的下方不断移动的纸张的速率, 涂布幕的密度和固形物的重量百分比含量, 以及涂布幕的宽度。

防水性

防止吸水后的涂布纸发生涂布破裂的性能是用 Adams 湿润磨擦抗阻测定法测定的。将纸带 (24×2.5cm) 固定在一个恒速转动的青铜轮上, 然后在纸

带上装载一个橡胶辊，这个辊在装有蒸馏水的盘子中浸 45 或 60 秒。如果涂布破裂，转动会使盘子中的水混浊。当转动结束后，圆盘中的水的光透射率用混浊计测定。低的透射率数据表明了有严重的涂布破裂。

对照实验 A 和实施例 1 至 4

这些实施例是利用一层中的硼砂与另一层中的 PVOH 之间的反应。反应使粘度和凝胶体的形成度快速增长。在表 1 中作了详细的说明。

表 1

	对照 A		实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		
	底层	顶层	底层	顶层	底层	顶层	底层	顶层	底层	中层	顶层
碳酸盐(A)	100	70	100	70	100	70		70	100		70
粘土		30		30		30		30			30
胶乳(A)		11		11		11		11			11
胶乳(B)	20		20		20				20		
PVOH		2.5		2.5		2.5		2.5			2.5
胶乳(C)	0.5		0.5		0.5		66.4		0.5	66.4	
硼砂			0.25		0.5		33.3			33.3	
增白剂		1	0	1	0	1		1			1
表面活性剂(A)	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2		0.2	0.4		0.2
PH	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	9	8.5	8.5	9	8.5
密度(g/cc)	1.32	1.53	1.32	1.53	1.34	1.53	1.0	1.53	1.32	1.0	1.53
布氏粘度(mPas)	100	520	90	520	100	520		520	100		520
固体百分比	45.0	62.0	45.0	62.0	45.0	62.0	1.0	62.0	45.0	1.0	62.0

用涂布方法 1.将涂料以 1000m/min 的速度涂到磨损度为 4.3 微米的含木浆基纸上。用于实施例 1, 2 和 3 的有两种涂布状况：涂布状况 1—底层的涂布量为 1g/m^2 ，顶层涂布量为 7g/m^2 ，涂布状况 2—底层的涂布量为 2g/m^2 ，顶层涂布量为 6g/m^2 。这两种涂布状况测试了反应底层的量的增加所带来的影响。对照试验用的是相同的两种涂布状况，但是反应成分（硼砂）被省略了。实施例 4 用了个三层的涂布，薄的中间层含有硼砂。对于实施例 4，底层的涂布量固定为 1g/m^2 ，顶层的涂布量是 7g/m^2 ，而中层的涂布量是在 0.018g/m^2 （涂布状况 1）到 0.036g/m^2 （涂布状况 2）之间变化的。这些实施例的涂布纸的性质列在表 2 和表 3 中。

表 2

	对照 A	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
涂布纸性质	涂布状况 1	涂布状况 1	涂布状况 1	涂布状况 1	涂布状况 1
纸光泽度 75° (百分比)	43	43	45	43	37
油墨光泽度 75°; 0.8g/m ² 油墨 (百分比)	58	62	62	58	51
油墨光泽度 75° ; 1.6g/m ² 油墨 (百分比)	65	69	68	71	63
粗糙度 PPS (μ)	1.8	1.7	1.7	1.6	1.8
ISO 亮度 R457 (百分比)	76.8	78.4	77.1	77.2	78.4
不透明度 (百分比)	92.8	92.8	93.5	93.6	93.8
15 秒后的粘脏度(密度)	0.08	0.11	0.11	0.05	0.09
30 秒后的粘脏度(密度)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
60 秒后的粘脏度(密度)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
120 秒后的粘脏度(密度)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
燃尽率测定亮度	28.4	30.8	28.9	31.3	30.5
弯曲硬度机器方向 (mNm)	0.050	0.049	0.055	0.056	0.060

表 3

	对照 A	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
涂布纸性质	涂布状 况 2	涂布状 况 2	涂布状 况 2	涂布状 况 2	涂布状 况 2
纸光泽度 75° (百分比)	37	39	41	41	32
油墨光泽度 75°; 0.8g/m ² 油墨(百分比)	52	58	56	54	47
油墨光泽度 75°; 1.6g/m ² 油墨 (百分比)	63	69	70	62	60
粗糙度 PPS (μ)	2.0	1.8	1.7	1.4	1.9
ISO 亮度 R457 (百分比)	77.0	77.8	76.6	77.3	78.3
不透明度 (百分比)	92.6	93.3	92.9	92.3	93.7
15 秒后的粘脏度(密度)	0.06	0.12	0.19	0.24	0.22
30 秒后的粘脏度(密度)	0.01	0.01	0.00	0.01	0.05
60 秒后的粘脏度(密度)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
120 秒后的粘脏度(密度)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
烧尽测定亮度	27.4	27.9	29.5	29.9	29.4
弯曲硬度 机器 方向 (mNm)	0.049	0.057	0.057	0.064	0.057

结果显示了硼砂和 PVOH 之间的反应对纸张的光泽度和粗糙度的影响都是微弱的, 对油墨光泽度, 不透明性, 硬度, 用燃尽实验决定的涂料范围都有很显著的提高, 对油墨固化度影响缓慢, 对由含硼砂层的厚度决定的亮度有些影响。比较涂布状态 1 和涂布状态 2, 发现将硼砂的量加倍会对油墨固化度和硬度有很大影响。

对照试验 B 和实施例 5

此实施例用在底层的阳离子淀粉与常规的阴离子纸涂布顶层的反应。对照试验用常规的阴离子涂布淀粉代替了阳离子淀粉。在表 4 中对此作了详细的说明。

表 4

	对照 B		实施例 5	
	底层	顶层	底层	顶层
碳酸盐 (A)		70		70
粘土		30		30
胶乳 (A)		11		11
PVOH		2.5		2.5
淀粉 (A)			100	
淀粉 (B)	100			
增白剂 (A)		1	0	1
表面活性剂 (B)	2	0.4	2	0.4
PH	8.5	8.5	8.5	8.5
密度	1.08	1.53	1.10	1.53
布氏粘度	920	580	120	580
固体百分含量	20.0	62.0	20.0	62.0

用涂布方法 1 将涂料以 1000m/min 的速度涂到磨损度为 6.2 微米的含木浆基纸上。底层的涂布量为 0.5g/m²，顶层的涂布量为 6.5g/m²。该涂布纸的性质列在表 5 中。

表 5

涂布纸性质	对照 B	实施例 5
纸光泽度 75° (百分比)	35	37
油墨光泽度 75°; 0.8g/m ² 油墨(百分比)	47	52
油墨光泽度 75°; 1.6g/m ² 油墨 (百分比)	58	68
IGT 干燥粘附量 (cm/s)	52	57
15 秒后的粘脏度(密度)	0.48	0.57
30 秒后的粘脏度(密度)	0.20	0.25
60 秒后的粘脏度(密度)	0.07	0.09
120 秒后的粘脏度(密度)	0.04	0.01
弯曲硬度机器方向 (mNm)	0.042	0.050

通过 IGT 干燥粘附器测定，阳离子淀粉的使用对硬度和涂布强度都有很大的提高。另外，油墨固化度降低了。

实施例 6

这个实施例说明了含淀粉的制剂与能与淀粉反应的二醛溶液（乙二醛）之间的分界面反应。底层中配入了淀粉，中层是乙二醛溶液。制剂中乙二醛的总用量是淀粉量的 15%。涂布的顶层是一个常规的颜色印刷层。不含乙二醛而含淀粉的双层涂布作为对照。涂布配方如表 6 详述。

表 6

反应层				参照	
	淀粉层	乙醛层	顶层	淀粉层	顶层
粘土	0	0	20	0	20
碳酸盐（A）	0	0	80	0	80
胶乳（A）	0	0	11	0	11
淀粉（B）	100	0	0	100	0
DSP	10	0	0	10	0
乙二醛	0	100	0	0	0
PVOH	0	0	2.5	0	2.5
表面活性剂 A	0.4	0	0.3	0.4	0.3
固体（百分含量）	30.0	10.0	63.0	24.1	63.0
涂布量（g/m ² ）	1	0.14	12	1	12

用涂布方法 2.将涂料以 700m/min 的速度涂到含木浆的基纸上，涂布量如表 6 所示。经压光处理的和未经压光处理的涂布纸都测定了抗 IGT 干燥粘附量。结果如表 7 所示。

表 7

未经压光处理的	IGT（cm/s）
参照	95
含乙二醛	108
经压光处理的	
参照	62
含乙二醛	76

如 IGT 干燥粘附器所测定的，反应的淀粉/乙二醛系统的使用提高了涂布

强度。

用 Gurley 硬度法（在交叉机器方向）和 Adams 湿润磨擦法分别测定经压光处理纸张的硬度和防水性。

表 8

样品	Gurley 硬度 (Gurley 单元)	湿润磨擦结果 (透光百分比)
参照	375.5	4.7
含乙二醛	397.8	83.5

含乙二醛的样品显示了硬度的增加和极好的防水性。

实施例 7

这个实施例说明了用快速固化的胶乳改善涂布纸的性能。快速固化反应的引发剂被认为是含氮聚合物从中性到充满阳离子的转化，就是在涂布和/或干燥纸张时由于制剂中氨的挥发使 PH 改变。在表 9 中对此作了详细的说明。

表 9

制剂	反应的				对照的		
	底部	中间	顶部		底部	中间	顶部
粘土	100	100	70		100	100	70
碳酸盐 A			30				30
胶乳 A	13	13			13	13	
胶乳 E			20				
胶乳 D							20
PVOH	1	1	0.8		1	1	0.8
表面活性剂 A	0.4	0.4	0.2		0.4	0.4	0.2
PH	8.2	8.2	8.5		8.2	8.2	9.9
固体（百分数）	65.2	65.2	56		65.2	65.2	47.7
速度(m/min)	1000				1000		
涂布量 (g/m ²)	6	6	5		6	6	5

用涂布方法 2.，将有三层结构的涂料以 1000m/min 的速度，如表 9 所示

的涂布量涂到不含木浆基纸上，基本涂布量是 120 g/m²。顶层含有反应系统。在对照例中不含含氮聚合物。有快速固化系统的纸张的交会角是 74°，对照纸是 64°。快速固化聚合物显然是为使纸张以更防水而形成的憎水联接。

实施例 8

这个实施例说明了用氨基—乙氧基硅烷（Ameo）和缩水甘油基官能团的乙氧基硅烷（Glyeo）进行的涂布。可以出现多种反应。除了氨基组与缩水甘油基组的反应，在 pH 高到足以水解乙氧基硅烷时通过缩水甘油基官能团的乙氧基硅烷自身的反应，发生水解/缩合反应以形成硅氧烷联接。三种涂布纸的方法被证明。第一种已被说明的 Glyeo 自身反应，除了自身反应外，同时也说明了在分层结构中 Ameo 和 Glyeo 之间的反应。第三，使用一种内嵌的方法，Ameo 和 Glyeo 的混合物被用于模具的单层狭缝中。详细的说明如表 10 所示。

表 10

制剂	对照	Glyeo	多层 Glyeo /Ameo/Glyeo			内嵌 Glyeo/A meo
碳酸盐（A）	100	100	100	100	100	100
胶乳 F	11	11	11	11	11	11
Ameo				1.5		1.5
Glyeo		1.5	3		3	3
表面活性剂 A	0.4	0.4	0.2		0.4	0.6
固体（百分数）	64.9	64	63.2	63.9	63.1	66.1
速度（m/min）	700	700	700			700
涂布量（g/m ² ）	17	17	4.5	9	4.5	18

用涂布方法 2.将涂料用到含磨木浆基纸上。涂布量和速度如表 10 所示。经压光的纸张与未经压光的纸张的光泽度如表 11 所示，表 11 还包括了油墨光泽度的比较结果。在所示的反应系统下，纸张的光泽度减小。油墨光泽度明显的提高了。经压光的纸张的提高最大。对于两种油墨装载量，反应的样品显示了油墨光泽和纸片光泽增量的提高。

表 11

样品	对照	Glyeo o	Glyeo Ameo 多层	Glyeo Ameo 内嵌混 合	对照	Glyeo	Glyeo Ameo 多层	Glyeo Ameo 内嵌混 合
是否经压 光	否	否	否	否	是	是	是	是
纸张光泽 度 75°	30	24	25	27	75	69	67	69
1.6 g/m ² 装 载的油墨 光泽度 75°	52	54	52	53	75	85	84	84
0.8g/m ² 装 载的油墨 光泽度 75°	46	46	47	47	72	80	77	82

未经压光的和经压光的样品纸张表面的 Adams 湿润磨擦阻抗都测定了。两次磨擦的混浊度测量结果如表 12 所示，表 12 同时也显示了交会角的测量结果。结果显示了涂布纸的防水性比不反应的对照增加了。

表 12

运行		Adams 湿润磨擦 法 运行时间：60s (透光百分数)	Adams 湿润磨 擦法 运行时间：45s (透 光 百 分 数)	交会角 (度)
对照	未经压光的	26.7	32.6	58.5
Glyeo		92.3	95	60.7
多层		90.2	95	78
内嵌混合		84.0	92.6	73.9
对照	经压光的		49.3	61.6
Glyeo			87.9	63.4

多层			93.8	77.5
内嵌混合			91.8	73.6

用 Glyeo 和 Glyeo 加 Ameo 反应系统涂布的纸张的防水性增加了。当两种反应功能都存在时，交会角最大。

实施例 9

本实施例说明了氨基的环氧固化剂和环氧化物之间的反应。本实施例用的是内嵌法，将固化剂和环氧化物的混合物加到模具的单层狭缝中。对照的样品不包括硬化剂和环氧化物。在表 13 中作了详细说明。

表 13

	对照		环氧化物/硬化剂		
制剂	层 1	层 2	层 1	层 2 内嵌混合	
碳酸盐 (A)	100		100		
胶乳 A	13	99.8	13		
PVOH	1		1		
环氧化物					99.8
硬化剂				99.8	
表面活性剂 A	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2
固体 (百分数)	65.2	49.4	65.2	36.7	53.7
速度 (m/min)	1000		1000		
涂布量 (g/m ²)	24	3	24	0.6	1.8

用涂布方法 2.将制剂用到含木浆基纸上，涂布速度和涂布量如表 13 所示。将纸张在机器上干燥后，样品将进一步处理，在 120℃的温度下反应 15 分钟以完成其反应。测定交会角和纸张硬度。结果如表 14 所示。

表 14

	对照	环氧化物/硬化剂
交会角 (度)	60.5	78.2
纸张硬度 (mNm)	0.778	0.993

由于环氧化物/硬化剂的反应，涂布纸的防水性和硬度都增加了。

实施例 10

本实施例说明了异氰酸酯和多羟基化合物的反应在多层结构中形成聚氨基甲酸酯层。加到涂布机的模具中之前，本实施例用内嵌法将反应的化学制

品混合。在表 15 中作了详细的说明。

表 15

制剂	反应的				对照的		
	底部	中间内嵌混合		顶部	底部	中间	顶部
碳酸盐 A	70			70	100	50	70
粘土	30			30			30
碳酸盐 B						50	
胶乳 A	11			11	13	10	11
PVOH	0.8			0.8	1	0.8	0.8
增稠剂	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1
异氰酸盐		23					
聚环氧乙烷			7				
催化剂			0.02				
增白剂	1			1		1	1
表面活性剂 A	0.4			0.4	0.4		0.2
固体（百分数）	62	100	100	62	60	70	62
速度(m/min)	1000				1000		
涂布量 (g/m ²)	3	6	2	10	3	6	5

用涂布方法 2 将涂料用到含磨木浆基纸上。所得纸的性质如表 16 所示。

表 16

	反应的	对照
Adams 润滑磨擦 (透光百分比)	99.3	32.8
抗干燥粘附量 (cm/s)	无粘附	46
未经压光处理的光泽	45	28

度		
---	--	--

含聚氨基甲酸酯的纸张显示了良好的抗干燥粘附量和良好的防水性。聚氨基甲酸酯也提高了未经压光处理的光泽度。

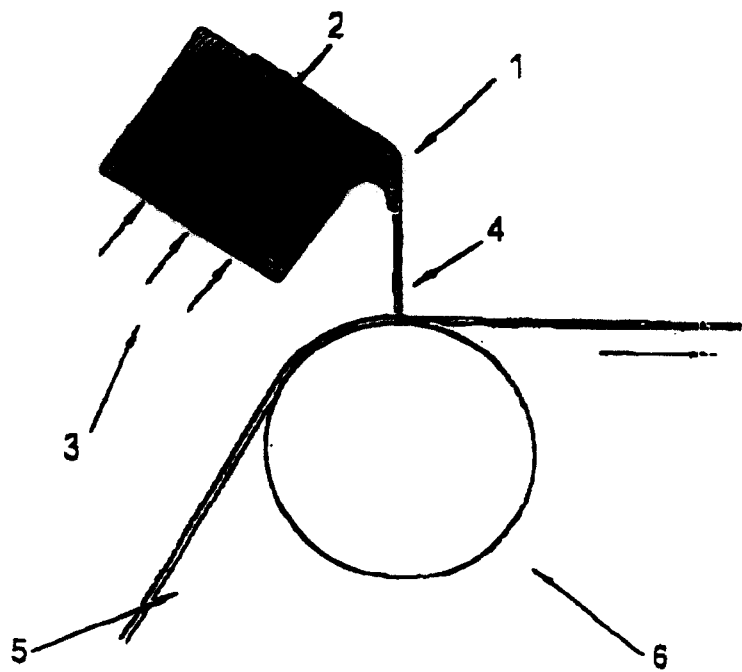


图 1