



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102753757 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201180008994.6

(22)申请日 2011.02.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102753757 A

(43)申请公布日 2012.10.24

(30)优先权数据
1000132-9 2010.02.11 SE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.08.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2011/050578 2011.02.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/098973 EN 2011.08.18

(73)专利权人 斯托拉恩索公司
地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 K.巴克福尔克 I.黑斯卡南
N.米基

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
D21H 21/54(2006.01)
D21H 17/65(2006.01)
D21H 17/66(2006.01)

(56)对比文件
US 4020210 A,1977.04.26,
CN 101205310 A,2008.06.25,
US 4091130 A,1978.05.23,
US 6207258 B1,2001.03.27,
US 4020210 A,1977.04.26,

审查员 丛丰

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

表面处理组合物

(57)摘要

本发明涉及用于纸、板或其它纤维幅面的表面处理组合物。本发明的组合物包含颗粒,所述颗粒包含活性材料和支持材料。所述活性材料包括多价金属如二价或三价金属的盐。根据本发明,当经受热和/或压力和/或pH变化时,所述支持材料适合于使所述活性材料从所述颗粒中释放出来。结果,避免了活性材料对于组物流变性的负面作用,同时保留或提高其对于表面特性的期望效果。

1. 用于纸、板或其它纤维幅面的表面处理组合物,其中该组合物包含颗粒,所述颗粒包含活性材料和支持材料,所述活性材料包括多价金属的盐,其中当经受热和压力时,所述支持材料适合于使所述活性材料从所述颗粒中释放出来,其中所述支持材料选自蜡,甘油三酸酯,金属皂和共聚物或任何这些物质的组合,且其中所述活性材料包括酸,其中所述蜡选自聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、微晶蜡,所述共聚物选自苯乙烯/丙烯酸酯的共聚物或苯乙烯/丁二烯的共聚物。

2. 权利要求1的组合物,其中所述活性材料包括钙盐。

3. 权利要求1-2中任一项的组合物,其中所述支持材料对热敏感,熔点或玻璃化转变温度为60-180°C。

4. 权利要求1的组合物,其中所述颗粒包括包含所述活性材料的核,该核包胶在包含所述支持材料的壳中。

5. 权利要求4的组合物,其中所述核包括所述活性材料和粘结材料,所述壳由所述支持材料制成。

6. 权利要求5的组合物,其中所述粘结材料选自聚乙烯蜡,聚丙烯蜡,甘油三酸酯,金属皂,苯乙烯/丙烯酸酯的共聚物和苯乙烯/丁二烯的共聚物。

7. 权利要求1的组合物,其中所述颗粒包含的活性材料的量为至少50wt%。

8. 权利要求1的组合物,其中在已经用所述组合物表面处理过的纸、板或纤维幅面的压延期间,所述支持材料适合于使所述活性材料释放出来。

9. 权利要求1的组合物,其中在已经用所述组合物表面处理过的纸、板或纤维幅面的干燥期间,所述支持材料适合于使所述活性材料释放出来。

10. 权利要求1的组合物,其所述颗粒进一步包含至少一种稳定剂。

11. 权利要求1的组合物,其中所述组合物是阴离子性带电的、两性离子性带电的(amphoterically charged)或非离子性带电的(nonionically charged)。

12. 权利要求1的组合物,其中所述组合物进一步包含至少一种上浆剂或涂层剂。

13. 权利要求1的组合物,其中所述颗粒的球形直径为100-0.01 μm 。

14. 权利要求2的组合物,其中所述钙盐为氯化钙。

15. 权利要求3的组合物,其中所述熔点或玻璃化转变温度为70-110°C。

16. 权利要求7的组合物,其中所述颗粒包含的活性材料的量为至少75wt%。

17. 权利要求7的组合物,其中所述颗粒包含的活性材料的量为至少80wt%。

18. 权利要求10的组合物,其中所述稳定剂为亲水性胶体和/或表面活性剂。

19. 权利要求13的组合物,其中所述颗粒的球形直径为50-0.1 μm 。

20. 权利要求13的组合物,其中所述颗粒的球形直径为10-0.5 μm 。

21. 制造表面处理和印刷的纸、板或其它纤维幅面的方法,其包括以下步骤:

a) 由纸浆形成纤维幅面;

b) 涂布或表面上浆所述纤维幅面至少一层,其中所述纤维幅面用权利要求1-20中任一项的表面处理组合物涂布或表面上浆;

c) 通过施加热和压力,使所述活性材料从在所述纤维幅面的表面上的所述颗粒中释放出来;和

c) 通过使用喷墨和/或柔版印刷技术印刷所得到的涂布或表面上浆的纸、板或纤维幅

面。

22. 权利要求21的方法,其中使活性材料从所述颗粒中释放出来的步骤c)在所述纤维幅面的干燥时完成。

23. 权利要求21的方法,其中使活性材料从所述颗粒中释放出来的步骤c)在所述纤维幅面的压延时完成。

24. 包含权利要求1-20的表面处理组合物的纸或板产品。

25. 喷墨或柔版印刷的纸或板,其包括用组合物表面处理的纸或板产品,该组合物为权利要求1-20中任一项的表面处理组合物。

表面处理组合物

[0001] 本发明涉及意图用于纸、板或其它纤维幅面的涂布或上浆的表面处理组合物。

背景技术

[0002] 纸、板或其它基于纤维的幅面常常表面上浆、上颜料或矿物涂布以改善纸的特性，这影响可印刷性如表面多孔度、吸收率、润湿性，或纸的表面能(油墨粘附性)。目前，未涂布纸的印刷性常常通过向表面上浆或颜料配方添加添加剂来进行优化。涂布纸的印刷性常常通过优化颜料特性、使用的粘结剂的量和类型或通过向涂布组合物添加添加剂来进行优化。添加添加剂的一个问题是添加剂不总是与涂料组合物、颜料组合物或上浆组合物的其它组分相容。

[0003] 新的印刷技术如喷墨印刷对印刷纸提出高要求，因为油墨必须在基材上快速干燥，并提供高的印刷品质。期望的品质包括高的光学印刷密度、最小化的羽状物(feathering)和渗色(feathering)以及低透印(strike-through)。近年来，已经发现当多价盐如氯化钙添加到表面上浆剂时，施用的油墨会在纸表面上快速沉积，显著提高印刷品质。这在喷墨印刷中是尤其有利的。

[0004] US6207258披露了可用于表面处理喷墨印刷用片材基材的组合物，该组合物包含二价金属的盐。

[0005] 多价阳离子如钙离子有时以润滑剂如硬脂酸钙的形式添加到上浆或涂布组合物中。但是，例如硬脂酸钙中的钙浓度不足够高到提高印刷品质到期望的效果。因而，钙量需要高于在这些产品中常规使用的量，以改善印刷品质。

[0006] 向涂布和/或上浆组合物中添加多价盐的一个问题是获得期望效果所需的高浓度盐常常有时产生流变性和不期望的沉积。当高的量如0.5-5份盐添加到阴离子性带电(anionically charged)的上浆组合物、颜料组合物或涂布组合物中时，这尤其是一个问题。多价阳离子强烈地与通常阴离子性带电的聚合物或矿物或者用于造纸的添加剂相互作用。阴离子性带电的粒子的稳定性可以通过例如提供位阻或电空间位阻(electrosteric)稳定性来改善。但是，高用量的电解质可能导致胶体絮凝和沉积。

[0007] 印刷性可以进一步通过降低上浆或涂布层组合物的pH值来改善，例如向该涂布或上浆组合物中添加酸。但是，不是所有的上浆或涂布试剂适合于低pH。

[0008] 碳酸钙颜料能够例如不仅在低pH使用，因为碳酸钙溶解，当在酸性环境中从碳酸钙中释放二氧化碳时产生泡沫pH的降低也可能对流变性以及造纸机的运行能力具有负面影响。

[0009] 本发明的目的是找到对于向上浆组合物或涂布组合物中添加添加剂如多价金属盐而不扰乱组合物的流变性的问题的解决方案。

发明内容

[0010] 以上目的和其它优点通过本发明的表面处理组合物和方法来实现。

[0011] 本发明涉及用于纸、板或其它纤维幅面的表面处理组合物。本发明的组合物包含

颗粒,所述颗粒包含活性材料和支持材料。所述活性材料包括多价金属的盐如二价或三价金属的盐。根据本发明,当经受热和/或压力和/或pH变化时,所述支持材料适合于使所述活性材料从所述颗粒中释放出来。以这种方式,至少直到组合物施用至纤维幅面的表面上,并在造纸过程的以后阶段中活化或受刺激时,所述活性材料可以“捕集”在颗粒中。

[0012] 结果,避免了活性材料对于组物流变性的负面作用,同时保留或提高其对于表面特性的期望效果。本发明可以向上浆组合物或涂布组合物中剂量添加(dosing)较高浓度的多价金属而不影响胶体稳定性以及因而不会不利地影响组合物的流变性。以这种方式,可以改善上浆或涂布纸或板地印刷性。此外,使用本发明的颗粒也降低组合物中多价盐的游离阴离子如氯离子的浓度,由此降低腐蚀的风险。在本发明一种优选的实施方式中,多价金属盐是氯化钙。

[0013] 本申请使用的术语“表面处理组合物”涉及涂布或表面上浆组合物等。

[0014] 该活性材料可以择一地或者另外地包括至少一种酸如柠檬酸、过乙酸、盐酸或磷酸。以这种方式,可以使用通常不适应于低pH的组分如碳酸钙,同时仍然可以获得低pH对于印刷品质的益处。在一种实施方式中,活性材料包括单价或多价盐以及酸。以这种方式,可以进一步改善印刷品质,这是因为pH降低和所述盐对于印刷品质具有双重作用。

[0015] 所述颗粒的支持材料可以选自蜡如聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、微晶蜡(micro wax),甘油三酸酯,PEG,金属皂和例如苯乙烯/丙烯酸酯的共聚物或苯乙烯/丁二烯的共聚物以及任何这些物质的组合。

[0016] 优选地,所述颗粒的支持材料是惰性的和耐水的,或者具有预定的溶解速率。

[0017] 所述支持材料可以对热敏感,熔点或玻璃化转变温度可以为60-180°C,优选为70-110°C。当具有在这些区间内的熔点或玻璃化转变温度时,所述支持材料可以在通过用本发明的组合物表面处理幅面形成的纤维幅面的干燥或压延时熔融,由此,活性材料可以在干燥或压延区域从所述颗粒中释放出来,浮现至所述幅面的表面。

[0018] 支持材料可以择一地或者另外地对pH变化敏感。当经受低pH如在pH低于7或者优选为5-7时,该支持材料可以例如溶解。对pH敏感的支持材料可以例如选自丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物、纤维素乙酸酯琥珀酸酯、羟基丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯(hydroxyl propyl methyl cellulose phthalate)、羟基丙基甲基纤维素乙酸酯琥珀酸酯、聚乙烯基乙酸酯邻苯二甲酸酯(PVAP)、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物、海藻酸钠(sodium alginat)或硬脂酸,或者以上物质的混合物。硬脂酸是对低pH和高温均敏感的支持材料的实例。

[0019] 所述颗粒可以包括包含所述活性材料的核,该核包胶在包含所述支持材料的壳中。通过产生核-壳结构,可以获得更多限定的颗粒形态和混悬液中较好的稳定性。所述壳可以由支持材料制成,例如由苯乙烯/丙烯酸酯的共聚物制成,当经受热和/或压力和/或pH变化时该支持材料熔融、溶解或破坏,由此核内的材料可以从颗粒中释放出来。所述核可以包括粘结形式或分开形式的活性材料。所述活性材料可以是例如粒状结晶盐。或者,所述核可以是活性材料和粘结材料的复合材料。粘结材料可以选自蜡如聚乙烯蜡、聚丙烯蜡,甘油三酸酯和金属皂。粘结材料的熔点可以为60-180°C,优选为70-110°C。粘结材料的熔点可以与支持材料的熔点类似或相同。该核可以进一步包含表面活性剂和/或螯合剂。

[0020] 支持材料可以进一步包含酸如柠檬酸、过乙酸、盐酸或磷酸的细微分散的分开粒

子。在一种实施方式中,所述粒子具有核/壳构造,该核包括单价或多价盐作为活性材料,壳包括酸的细微分散的分开粒子。以这种方式,酸和盐均可以添加至通常与低pH和/或金属盐不相容的涂布/上浆组合物。在组合物施用至纤维幅面,当支持材料熔融、溶解或破坏时,酸被释放,使得pH降低,由此改善印刷性。同时,盐被释放,由此进一步改善印刷性。

[0021] 在本发明的一种实施方式中,所述颗粒是支持材料和活性材料的复合材料。该复合颗粒(composite particle)可以例如由多价金属盐作为活性材料和硬脂酸钙作为支持材料形成。

[0022] 该颗粒可以包括活性材料如多价金属盐,其量为至少30wt%,或至少50wt%,或至少75wt%,优选40-70w%,最优选70-80w%。以这种方式,该组合物可以包含高浓度的活性材料。因此,该颗粒可以添加至例如涂布组合物,而不会导致胶体不稳定。

[0023] 在组合物已经施用至纤维幅面的表面上之后,该支持材料可以适合于在造纸机上在后继步骤中使活性材料从颗粒中释放出来。支持材料可以适合于例如在后继的幅面干燥或压延中使活性材料释放出来。或者,该支持材料可以适合于在印刷压制中在本发明形成的纸或板的印刷时使活性材料释放出来。

[0024] 该颗粒可以进一步包含至少一种稳定剂如表面活性剂或亲水性胶体。应该选择稳定剂使得稳定剂与组合物中的其它涂布或上浆组分相容。如果例如组合物包含阴离子组分,稳定剂应该优选是中性的、两性的或阴离子的。

[0025] 本发明尤其有利的是,添加多价金属盐至阴离子性带电的、两性离子性带电的(amphoterically charged)或非离子性带电的(nonionically charged)表面处理组合物,因为该组合物尤其对多价离子敏感,即使对小浓度的多价离子也敏感。

[0026] 本发明的表面处理组合物可以进一步包含通常用于涂布或上浆组合物中的其它组分。该组合物可以例如进一步包含淀粉、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)、通常使用的上浆剂如烷基烯酮二聚体(AKD)或丙烯酸类共聚物。该组合物可以进一步包含酸共聚物如丙烯酸甲酯。

[0027] 所述颗粒的平均球形直径可以为100-0.01 μm ,优选为50-0.1 μm ,最优选为10-0.5 μm ,或者为1-5 μm 或0.5-1.5 μm 。具有这些区间之内的球形直径的颗粒具有与颜料粒子约相同的大小,因此在例如膜压制或刀片涂布中不会产生任何流变性问题或涂布缺陷。

[0028] 本发明进一步涉及制造表面处理和印刷的纸或板(如喷墨或柔版印刷(flexographic printed)的纸或板),或其它纤维幅面的方法。所述方法包括以下步骤:由纸浆形成纤维幅面;使用至少一层本发明的表面处理组合物涂布或表面上浆所述纤维幅面。本发明的纤维幅面表面上浆可以在干燥区域例如在上浆压机(size press)中进行,或者在造纸机的湿端部进行。该方法还包括处理纤维幅面的后继步骤,使得使所述活性材料从在纤维幅面表面上的所述颗粒中释放出来。这可以在后继步骤中在造纸机上实现,例如在表面处理的幅面的干燥或压延时实现,或者通过改变pH来实现例如通过施加热量使包含在组合物中的酸活化。该方法进一步包括通过使用喷墨和/或柔版印刷技术来印刷所得到的涂布或表面上浆的纸或板。

[0029] 本发明还涉及包含上述表面处理组合物的纸或板产品,以及包含这些产品的印刷的纸或板,优选地通过喷墨和/或柔版印刷技术进行印刷。包含这些纸或板产品的印刷纸或板可以优选使用水性着色的油墨采用喷墨技术进行印刷。但是,本发明不仅限于喷墨,而可

以进一步用于改善例如柔版印刷的印刷品质,其中使用水性染色或着色的油墨。本发明还适用于混合的印刷产品,其中一种印刷方法基于着色的水性喷墨油墨。此外,本发明还适用于使用混合油墨进行印刷,在这里涉及同时含有染料和着色粒子的油墨。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明的表面处理组合物包括颗粒,所述颗粒包含高浓度的活性材料,在组合物已经施用至幅面表面之后,该活性材料以受控的方式从颗粒中释放出来。在组合物中使用这种颗粒减少了与现有技术组合物有关的流变性和粘度问题,所述现有技术组合物包含与本发明组合物一样高浓度的活性材料。结果,可以使用较高浓度的活性材料,而不会导致流变性或粘度问题。

[0032] 本申请中使用的表述“使…从颗粒中释放出来”是指,活性材料从该活性材料保持在颗粒之中或者以其它方式成为颗粒的一部分的状态转变为活性材料不是颗粒形式的一部分而是与幅面表面接触的状态。因此,活性材料可以作为单独的材料从颗粒中释放出来,或者活性材料可以以粘合形式(例如与支持材料或粘结材料粘合的形式或者以另一方式与支持材料或粘结材料附着的形式)从该颗粒中释放出来。

[0033] 为了提高纸或板的喷墨印刷性,当剂量添加多价离子的盐至上浆组合物,尤其是添加到阴离子带电的上浆剂组合物时,本发明是尤其有利的。所述盐可以例如是氯化钙、氯化铝、氯化镁、溴化镁、溴化钙、氯化钡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸钡、乙酸钙、乙酸镁或乙酸钡。所述阴离子型上浆组合物可以例如包含阴离子型松香皂上浆剂、阴离子型苯乙烯-马来酸酐聚合物上浆剂或聚合氯化铝。

[0034] 本发明的颗粒可以具有核/壳构造,其中所述活性材料作为核包胶在支持材料的壳之内。该颗粒可以使用如乳液聚合方法来制造。

[0035] 或者,该颗粒可以具有复合物构造,包含活性材料和支持材料的混合物。例如,不是作为核/壳结构形成,该颗粒可以是硬脂酸钙和氯化钙的复合物。这种颗粒可以包含的钙量为50wt%或更高。硬脂酸钙/氯化钙颗粒可以通过在间歇工艺中将硬脂酸钙和氯化钙混合来形成。此后,通过使用例如淀粉和表面活性剂来稳定所形成的颗粒。

[0036] 所述颗粒也可以通过以下过程来形成:例如干混硬脂酸钙和氯化钙,随之将混合物研磨和最终分级。然后,可以在溶液中通过使用所述的稳定体系来稳定化该颗粒。

[0037] 该复合物材料也可以使用纺丝法(spinning method)如湿纺法、电纺丝或电喷雾来产生。在这种方法中,可水溶的蜡例如与氯化钙共混,然后纺丝。溶液的温度应该优选高于支持材料或粘结材料例如蜡的熔点,以确保与添加的组分的溶解性和混合性。可以将该材料直接纺丝或喷雾(颗粒)至基材上或者间接纺丝或喷雾至另一收集板上,或者纺丝或喷雾到溶液中。