[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21H 19/38 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811377.X

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307342C

[22] 申请日 2001.4.18 [21] 申请号 01811377.X

[30] 优先权

[32] 2000.4.18 [33] FI [31] 20000929

[32] 2000.5.24 [33] FI [31] 20001250

[86] 国际申请 PCT/FI2001/000381 2001.4.18

[87] 国际公布 WO2001/079606 英 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.18

[73] 专利权人 蒂姆森有限公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 L·格雷恩鲁斯

[56] 参考文献

US 3669899A 1972.6.13

US 5432649A 1994.8.30

US 4405373A 1983.9.20

US 4058434A 1977.11.15

US 5882395A 1999.3.16

审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 7 页

[54] 发明名称

颜料复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及涂料成分，涂层纤维纸幅，及其生产方法。本发明还涉及颗粒。该涂料成分包括由颜料粒子、粘结剂以及可能存在的添加剂形成的颜料粘结剂结构颗粒，颜料粒子通过粘结剂彼此结合。根据本发明的该颗粒的形状基本旋转对称，包括内心部分和外壳部分，内心部分的密度低于外壳部分。该颗粒可以通过含水浆液喷雾干燥制备，该浆液包含颜料、粘结剂和可能的添加剂。涂料成分的形状能够通过使用控制变形来改变。它们例如能够通过压延来整平，以形成所需形状的表面，以及不用单独的粘结剂或通过添加仅少量的粘结剂来附着于纤维纸幅的表面上。

1、包括颜料粘结剂结构颗粒的涂料成分，其中所述颜料粘结剂结构颗粒由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂以及存在或不存在的添加剂形成，

特征在于该颗粒具有旋转对称形状和它具有内心部分和外壳部分，内心部分的密度为外壳部分密度的10－90%。

2、根据权利要求1的涂料成分，特征在于该颗粒的内心部分的密度为外壳部分密度的40－80%。

3、根据权利要求1的涂料成分，特征在于该颜料粒子的密度为 2400－3100kg/m^3，从而内心部分的密度为 1100－1500kg/m^3，以及外壳部分的密度为1700－2000kg/m^3。

4、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于该颗粒的内心部分含有较粗的颜料粒子，相对于外壳部分。

5、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于该颗粒的内心部分的孔隙率高于外壳部分的孔隙率，以及基于内心部分的总体积计，内心部分的孔体积为10－50体积%。

6、根据权利要求5的涂料成分，特征在于基于内心部分的总体积计，内心部分的孔体积为30体积%。

7、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于所述颗粒含有1－30重量份数的粘结剂，基于100重量份数的颜料粒子计。

8、根据权利要求7的涂料成分，特征在于所述颗粒含有2－20重量份数的粘结剂，基于100重量份数的颜料粒子计。

9、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于外壳层包括通过交联粘结剂彼此结合的颜料粒子，形成包绕内心部分的致密薄膜。

10、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于它的颗粒为球形的和它的直径为1－100μm。

11、根据权利要求10的涂料成分，特征在于所述直径为5－50μm。

12、根据前述权利要求任一项的涂料成分，特征在于该颗粒的表层的组成对应于在其进行机械处理之前的涂层的表层的组

成。

13、制备涂料成分的方法，根据该方法，由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂和存在或不存在的添加剂制备含水淤浆，再干燥该淤浆，特征在于含水淤浆在其中颜料粒子通过粘结剂相互结合的条件下，由含水淤浆形成粒度为 1－300μm 的液滴，再彼此独立干燥，形成包括内心部分和外壳部分的旋转对称颗粒，内心部分的密度为外壳部分密度的 10－90%。

14、根据权利要求 13 的方法，特征在于形成粒度为 5－100μm 的液滴。

15、根据权利要求 13 的方法，特征在于形成粒度为最高 50μm 的液滴。

16、根据权利要求 13-15 中任一项的方法，特征在于含水淤浆通过喷雾干燥来干燥。

17、根据权利要求 13-15 中任一项的方法，特征在于含水淤浆的固体含量为 40－95wt%。

18、根据权利要求 17 的方法，特征在于所述固体含量为 50－90wt%。

19、涂层纤维纸幅，包括由木素纤维素型原料形成的纸幅，至少在该纸幅的一个表面上形成含有颜料和乳液形式的合成粘结剂的涂层，特征在于涂层包括由权利要求 1 所述涂料成分形成的互连泡孔，各泡孔包括颜料和粘结剂的薄膜状层，它的密度高于泡孔内心部分的密度。

20、根据权利要求 19 的涂层纤维纸幅，特征在于它的涂层包括平均 1－10 个重叠层的颜料泡孔。

21、根据权利要求 19 或 20 的涂层纤维纸幅，特征在于涂层由被机械处理的涂料成分的层组成，在该层中，最初旋转对称的成分在压力和/或温度的作用下被整平，形成平滑层。

22、根据权利要求 21 的涂层纤维纸幅，特征在于涂层的表面部分由机械处理的涂料成分的细粒且含粘结剂的表面部分组成。

23、根据权利要求 21 的涂层纤维纸幅，特征在于涂层的内心部分主要由机械处理的涂料成分的多孔内心部分组成。

24、使用权利要求 1 所定义的涂料成分来涂布纤维纸幅的方法，根据该方法：

－ 至少在该纤维纸幅的一个表面上铺涂含有颗粒的着色涂料，覆盖纤维纸幅表面的涂层由该着色涂料形成，

特征在于

－ 让涂有含该颗粒的着色涂料的纸幅进行机械处理，以便至少部分整平该颗粒。

25、根据权利要求 24 的方法，特征在于在用涂布泥浆施涂中添加粘结剂。

26、根据权利要求 25 的方法，特征在于所述粘结剂是胶乳乳液。

颜料复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及纤维纸幅(fibrous web)，如纸和纸板的涂层。尤其，本发明涉及包括由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂以及存在或不存在添加剂下所形成的颜料粘结剂结构颗粒的涂料成分，它能够用于涂布纸、纸板和类似纤维纸幅。

这种涂料成分包括通过粘结剂彼此结合的颜料粒子，形成了颜料粘结剂结构颗粒。除了粘结剂和颜料以外，该结构可能含有添加剂。

本发明还涉及用于生产涂料成分的方法,根据该方法，由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂和存在或不存在添加剂下制备含水淤浆，再干燥该淤浆.

该方法包括由颜料粒子、粘结剂和如果有的添加剂形成混合物，再干燥。

本发明还涉及涂层纤维纸幅,其包括由木素纤维素型原料形成的纸幅，至少在该纸幅的一个表面上形成含有颜料和乳液形式的合成粘结剂的涂层；和涂布纤维纸幅方法，根据该方法，至少在该纤维纸幅的一个表面上铺涂含有颗粒的着色涂料，覆盖纤维纸幅表面的涂层由该着色涂料形成。

本发明的另一目的是由片状颜料粒子和粘结剂组成的颗粒颜料。这种颗粒包括由片状矿物粒子和粘结剂组成的粒状结构。该粒状结构例如能够用于涂布纸幅或填充纤维纸幅的纤维之间的间隙（填料用途）。该颗粒还能够用作其它基质，如热塑塑料、弹性体或树脂中的多孔组分。它还能够用于各种涂层的中间层以提供特殊性能。

几个部分冲突的目的与纸张涂料有关。因此，涂料目的在于例如提供具有尽可能良好的性能，如良好的亮度、光泽和不透明的涂布表面。该表面还应该具有良好的机械性能，如良好的平滑度及高干和湿强度。用于印刷目的的重要性能进一步包括吸墨性和固化。

背景技术

新型数字印刷方法对于纸张提出了新的要求。喷墨方法要求油墨的溶剂快速被纸张的表面吸收，以及在电子照相术中，有效的印刷表

面必须具有接受和释放电荷的能力，即，该表面必须具有良好的电阻率。

为了实现这些目的，将适合于特定应用的着色涂料铺涂在纸幅的表面上。该着色涂料一般含有矿物组分（颜料），和以溶解或乳化形式存在的有机粘结剂。此外，该着色涂料含有多种添加剂，其目的是有助于涂布方法或赋予涂层以功能性。

在一些情况下，由一种或多种颜料级的粒子形成的颗粒用作涂料的颜料部分。这种粒子被称之为结构颜料。为了将粒子相互粘结，能够使用在粒子之间的各种自然结合力，热方法（烧结，煅烧），或单独的无机或有机粘结剂。这些结构附聚物用作着色涂料的一部分，该着色涂料还含有粘结剂。这些附聚物主要是刚性结构，它们不能以控制方式变形。

当本发明用于获得涂布表面的高亮度时，通常选择已经具有高亮度的颜料或颜料结合物。这些颜料可以商购，它们的价格一般较高，较高的亮度或不透明度能够通过使用它们来获得。颜料的价格水平自然还根据它们已被加工到何种程度来变化。因此，例如其粒度分布通过处理而变得更理想（例如更陡的分布）的颜料一般比没有象这样处理的产物更昂贵。

本发明目的是通过使用尽可能薄的涂层来制备尽可能不透明的纤维纸幅（如纸）的涂层。除了颜料的性能以外，由它们形成的涂层的结构，所用粘结剂，和尤其在涂层中存在的气孔也影响涂层的不透明性。

当使用具有低密度的颜料或颜料附聚物时，借助一涂层能够提供不透明涂层，它的重量/单位面积是低的，但体积/单位面积（即，涂层的厚度）是足够的。

施涂于纸幅的涂层越厚，被涂层覆盖的涂布原纸性能越好。因为，由一道施涂提供的涂层的厚度受所用方法的限制，以及着色涂料的化学组分是昂贵的和混合物所含有的水的蒸发是高花费的，所以通常优化涂层的厚度，以便获得所需的覆盖率和性能度。为此，必要的是涂布纸张一次、二次乃至三次。

通过涂布纤维纸幅几次和干燥各涂布阶段之间的涂布表面，提供了尤其高质量的涂层（例如，美术印刷纸）。在该情况下，通常首先

使用含有较粗颜料的涂层来弄平纸幅表面（底涂层），以及使用较细的颜料来弄平表面涂层。

从以上可以看出，根据现有技术的解决办法特征在于要想提供高质量涂层，必须使用高度加工或昂贵的颜料，再按几个涂布阶段将它施涂于纸张的表面上。在着色涂料中的水必须在各道涂层之后蒸发，以干燥该涂层，从而水的蒸发对涂布工艺的速度构成了苛刻的限制。在多层涂层中，各种颜料必须大部分用于提供足够平滑的表面。

此外应该指出的是，当使用大块粒子作为纤维纸幅的填料或涂层颜料时，存在填充或涂布产物重量增加的特殊问题，因为大块粒子的密度是高的。该事实可以对产物的用途或成本效益具有不利影响。如果用具有较低密度的颜料能够提供相同的性能，那么将具有重大的经济利益。

片状粒子的流变性对这些粒子的用途设置了某些限制。当粒子的高径比增加时，含水淤浆的最大固体含量保持在低水平。这些淤浆具有膨胀的性能，这对于涂布工艺是有害的。

涂层的孔隙率对该层的光学性能具有重要影响。保留在粒子和基质之间的间隙中的气孔具有不透明的特性，从而光的透过率下降。这尤其对于纸幅来说是有价值的性能。从涂层的光学和印刷性能来看，如果粒子分布的最细部分保留在涂层的表层上和形成了用于印刷的平滑、细粒下层，那么将是优选的。较粗的部分将使涂层体积变大。实际上，没有特殊地布置，这种分布几乎不会发生，这就是为什么所述最佳涂层结构目前通过首先用较粗的颜料和最后用较细的颜料涂布纸幅两道来提供的原因。这增加了投资和操作费用。

已经发现，当片状粒子在纤维纸幅的涂布中使用，以及所用涂布方法包括通常可利用的刮涂法时，在刮刀下的片状粒子主要定向于纸幅的方向。因此，在它们之间的间隙基本没有形成大量的气孔。因此，为了增加涂层结构的孔隙率，通常在涂布泥浆(slip)中使用另一种不太呈片状的颜料，以使该结构变得更多孔。

对于纤维纸幅的涂布工艺，纤维在由涂层含有的水的作用下溶胀，以及表面因为涂层结构的体积收缩而变粗糙，这就是涂布和干燥表面大部分总是需要整平处理（压延）以便提供最终印刷表面的原因。本发明的目的是去除现有技术的缺点和为涂料纸和类似纤维纸幅提供

一种全新的解决办法。

发明内容

本发明提供了一种包括颜料粘结剂结构颗粒的涂料成分，其中所述颜料粘结剂结构颗粒由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂以及存在或不存在的添加剂形成，其中该颗粒具有旋转对称形状和它具有内心部分和外壳部分，内心部分的密度为外壳部分密度的10－90％。

在一个实施方案中，其中该颗粒的内心部分的密度为外壳部分密度的40－80％。

在一个实施方案中，其中该颜料粒子的密度为2400－3100 kg/m^3，从而内心部分的密度为1100－1500 kg/m^3，以及外壳部分的密度为1700－2000kg/m^3。

在一个实施方案中，其中该颗粒的内心部分含有较粗的颜料粒子，相对于外壳部分。

在一个实施方案中，其中该颗粒的内心部分的孔隙率高于外壳部分的孔隙率，以及基于内心部分的总体积计，内心部分的孔体积为10－50体积％，优选30体积％。

在一个实施方案中，其中所述颗粒含有1－30重量份数，优选2－20重量份数的粘结剂，基于100重量份数的颜料粒子计。

在一个实施方案中，其中外壳层包括通过交联粘结剂彼此结合的颜料粒子，形成包绕内心部分的致密薄膜。

在一个实施方案中，其中它的颗粒为球形的和它的直径为1－100μm，优选5－50μm。

在一个实施方案中，其中该颗粒的表层的组成对应于在其进行机械处理之前的涂层的表层的组成。

本发明还提供了一种制备涂料成分的方法，根据该方法，由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂和存在或不存在的添加剂制备含水淤浆，再干燥该淤浆，特征在于含水淤浆在其中颜料粒子通过粘结剂相互结合的条件下，由含水淤浆形成粒度为1－300μm的液滴，再彼此独立干燥，形成包括内心部分和外壳部分的旋转对称颗粒，内心部分的密度为外壳部分密度的10－90％。

在一个实施方案中，其中形成粒度为5－100μm，优选最高50μm的液滴。

在一个实施方案中，其中含水淤浆通过喷雾干燥来干燥。

在一个实施方案中，其中含水淤浆的固体含量为 40－95wt%，优选 50－90wt%。

本发明还提供了一种涂层纤维纸幅，包括由木素纤维素型原料形成的纸幅，至少在该纸幅的一个表面上形成含有颜料和乳液形式的合成粘结剂的涂层，其中所述涂层包括如上所述涂料成分形成的互连泡孔，各泡孔包括颜料和粘结剂的薄膜状层，它的密度高于泡孔内心部分的密度。

在一个实施方案中，其中所述涂层包括平均 1－10 个重叠层的颜料泡孔。

在一个实施方案中，其中所述涂层由被机械处理的涂料成分的层组成，在该层中，最初旋转对称的成分在压力和/或温度的作用下被整平，形成平滑层。

在一个实施方案中，其中所述涂层的表面部分由机械处理的涂料成分的细粒且含粘结剂的表面部分组成。

在一个实施方案中，其中所述涂层的内心部分主要由机械处理的涂料成分的多孔内心部分组成。

本发明还提供了一种使用如上所定义的涂料成分来涂布纤维纸幅的方法，根据该方法：

－ 至少在该纤维纸幅的一个表面上铺涂含有颗粒的着色涂料，覆盖纤维纸幅表面的涂层由该着色涂料形成，

其中

－ 让涂有含该颗粒的着色涂料的纸幅进行机械处理，以便至少部分整平该颗粒。

在一个实施方案中，其中在用涂布泥浆施涂中添加如胶乳乳液的粘结剂。

本发明以下面的概念为基础：预先尽可能完备制备形成涂层表层的颜料粘结剂结构。根据本发明，因此，生产预先制备的涂料成分，当原样或可能与少量其它粘结剂一起施涂于表面上时，它在机械处理之后形成了纤维纸幅的表面或印刷底层。因此，其组成主要对应于纤维纸幅涂层的涂料成分用于涂布纤维纸幅。涂料成分的表层优选比其芯部分含有更多的细粒。从而，涂料成分的表层结构主要对应于由该

涂料成分组成的涂层的表层的结构。

这种涂料成分能够通过将颜料和粘结剂一起混合和通过在其中产生颜料和粘结剂的旋转对称（例如球形）聚集体或结构的条件下干燥混合物来制备。已经发现，当使用含有不同粒度的颜料原料来制备这种结构时，在该结构的干燥中发生了内部分离。旋转对称颗粒的内心部分由明显更粗的粒子来形成，以及最细的颜料粒子积累在表面部分。同时，表层变得更致密和芯表面变得多孔。

根据本发明的涂料成分能够原样（干燥涂布）或与少量粘结剂一起（湿法）附着于纤维纸幅的表面上，从而纤维纸幅的最终表面通过在涂有该结构成分的表面上施加机械处理以整平该成分，形成固体表面来提供。

在机械处理之后，获得了非常平滑的表面，除了普通的印刷方法之外，它也非常适合于喷墨和电子照相术应用。

在本发明的第一个优选应用中，已经发现，当将适合的粘结剂和可能的其它添加剂加到颜料如具有片状晶体形态的高岭土的载体溶液中，以及将所述混合物输送到其中由其形成液滴，用气流输送，从而由液滴含有的溶剂相蒸发的工艺中时，那么在该工艺中产生了由这些粒子和粘结剂形成的颗粒。这些条件例如可以用喷雾干燥来提供。根据应用来选择载体；通常，选择水。

当液滴中的水蒸发时，能够发现，表面上的片状粒子在液滴的方向中沉积，这样使表面能减到最小。由水在粒子上的弯液面引起的力诱发了该现象。在相同的力的作用下，颗粒的表面也变得水平，提供了尽可能旋转对称，例如球形的形态。还已经发现，细粒粒子由重力作用下降到液滴的表面，形成了它的表层。另一方面，由水蒸发引起的移动也使一些粘结剂来到液滴的表层。在液滴干燥之后，由液滴形成了由粒子和粘结剂组成的颗粒，该液滴的一个特征包括由片状粒子形成的在颗粒表面上的层，其中粒子的水平定位在球形表面的方向中。就粘结剂而论，该层已被浓缩。此外，该颗粒具有由混乱的片状粒子形成的多孔中间部分，它也含有较少的粘结剂。

更具体地说，根据本发明的涂料成分，包括由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂以及存在或不存在添加剂下所形成的颜料粘结剂结构颗粒的涂料成分，特征在于该颗粒具有旋转对称形状和它具有内心部分

和外壳部分，内心部分的密度为外壳部分密度的10－90％。

用于制备涂料成分的根据本发明的方法，根据该方法，由颜料粒子、乳液形式的合成粘结剂和存在或不存在添加剂下制备含水淤浆，再干燥该淤浆，特征在于含水淤浆在其中颜料粒子通过粘结剂相互结合的条件下，由含水淤浆形成粒度为1－300μm的液滴，在彼此独立干燥，形成包括内心部分和外壳部分的旋转对称颗粒，内心部分的密度为外壳部分密度的10－90％。

用于涂布纤维纸幅的根据本发明的方法，包括由木素纤维素型原料形成的纸幅，至少在该纸幅的一个表面上形成含有颜料和乳液形式的合成粘结剂的涂层，特征在于涂层包括由平整涂料成分形成的互连泡孔，各泡孔包括颜料/粘结剂的薄膜状层，它的密度高于泡孔内心部分的密度。

以及根据本发明的涂布纤维纸幅，根据该方法:

－ 至少在该纤维纸幅的一个表面上铺涂含有颗粒的着色涂料，覆盖纤维纸幅表面的涂层由该着色涂料形成，

特征在于

－ 使用旋转对称和包括内心部分和外壳部分的颗粒，内心部分的密度为外壳部分的密度的10－90％，和

－ 让涂有含该颗粒的着色涂料的纸幅进行机械处理，以便至少部分整平该颗粒。

还涉及一种根据本发明的颗粒，它是由片状颜料粒子和粘结剂组成的颗粒，特征在于:

－颗粒的表面层由具有至少一层颜料粒子的层组成，这些粒子大部分已沉积，该层的水平是在颗粒表面的方向中，以及颜料粒子的水平几乎是在相同的水平上。

本发明提供了显著的优点。因此，在涂布之前能够实现对于涂布工艺的速度很关键的作用，并且是完全独立的。在本发明中，颜料的分离能够在颗粒的制备中提供，从而加速了涂布工艺。

该涂料成分进一步特征在于它们的形状能够通过控制变形来改变。例如，它们能够通过压延来整平，从而形成所需形状的表面。该涂料成分能够不用单独的粘结剂或通过添加仅仅少量的粘结剂而附着于纤维纸幅的表面上。

涂料成分的密度平均为典型颜料密度的 60－70%。它的内心部分的多孔性和表面部分的浓缩细粒和粘结剂的组合通过使用一道施涂为获得具有多孔内心部分和均匀而细粒状表层的涂层提供了机会。通过适当选择颜料，涂层的体积能够增加，从而它的不透明性同时增加。

当涂料成分的密度低于普通颜料的密度时，涂层的体积浓度是高的，因此，对于施涂来说，没有必要将大量的水加到纸幅的表面上，从而干燥阶段需要的能量较少，并且是更快的。

最终表面的性能能够直接详尽地由颗粒的表面得出结论。因此，本发明能够通过预先适当选择颜料、粘结剂和其它添加剂来影响所产生的表面的性能。

本发明尤其适应于由大块颜料组成的颗粒颜料。在该情况下，尤其实现了这样的优点，即当使用密度为 2.7g/cm^3 的高岭土作为粒子和使用固体密度为 1.0g/cm^3 的胶乳作为粘结剂时，例如当生产颗粒时，根据本发明的颗粒的密度通常仅为它的大约 60%，即 1.6g/cm^3。因此，提供了有利的尺寸分布和可控填料。可以在生产阶段确定颗粒的光学性能。

当颗粒的密度明显低于构成其结构成分的大块颗粒的密度时，我们令人惊奇地注意到，所述颗粒优选能够用作具有低密度的填料或作为纤维纸幅的涂料。当用作涂料时，应该选择颗粒的粘结剂，使得在压延中通过使用压力和/或温度可以实现塑性变形。

根据本发明的颗粒能够用于提供涂层，其中颗粒的表层形成了最终涂层的表层。片状粒子沿着表面和光的方向定位，整平、压延能够用来提供印刷用平整底层。

球形颗粒在水溶液中的流变性是非常良好的，从而涂布泥浆的体积浓度能够很高。

还能够使用粗粒子作为颗粒的结构材料；这些粒子本身的性能不适于制备印刷表面的表层，但当它们处于由细粒粒子包围的颗粒的内心部分中时，使用它们是有利的。另一方面，非常细粒的，即小于 0.3μm 的粒子部分能够引起普通涂料施涂中的缺陷，尤其通过填充粒子之间的间隙，因此减少了涂层的孔隙率。通过使用根据本发明的方法，所述细粒粒子能够结合，形成颗粒的表层，从而它的部分使用是可行的，不会有所述缺点。一般而言，当使用这些颗粒时，粒子的尺寸分布不

象如果使用颜料作为普通涂布工艺的一部分那样重要。

根据本发明，一部分水相在颗粒的生产工艺中尽可能早地蒸发（通常将通过涂布机的干燥段来蒸发），从而需要大量投资的造纸工业的设备能够增加它们的生产能力，总而言之，获得了可观的经济效益。

通过以下的详细描述和与之相关的操作实施方案，将清楚本发明的其它特征和优点。

附图说明

图 1 显示了根据本发明的球形颗粒的电子显微镜图象。

图 2 显示了当劈开时的根据本发明的颗粒的电子显微镜图象。

图 3 显示了在进一步加工之前的涂布纸幅的表面的电子显微镜图象。

图 4 显示了由实验室压延机提供的表面的电子显微镜图象，其中涂料成分被整平，提供了平滑的涂层。

图 5 显示了根据本发明的颗粒的截面的示意图。

图 6 显示了根据本发明的颗粒的电子显微镜图象。

图 7 显示了该颗粒的表面的电子显微镜图象。

图 8 显示了切成两半的颗粒的结构的电子显微镜图象。

图 9 显示了在底材上形成的含有根据本发明的颗粒的涂层的电子显微镜图象。

具体实施方式

本发明使用作为同义词的术语“颜料粘结剂结构”和“颗粒”，它们是指由粒子、粘结剂和可能存在的添加剂形成的结合物或聚集体，包括几个互连粒子。然而，该结构的所有粒子不必是互连的，而该结构的内心部分（粘结剂含量较少）不总是具有高机械强度。

一般，根据本发明的粒子的尺寸是 1－100μm，优选大约 5－20μm。涂料成分的尺寸能够通过在该方法允许的限制范围内的生产方法来调节。所要涂布的纸幅的表面粗糙度和孔隙率影响了它们的最佳尺寸，即所要涂布的表面越粗糙，用于涂布的涂料成分的最佳尺寸越大。

如图 1 和 2 所示，颗粒为圆形，球形，或更通常，旋转对称形。因为它们的形状，当在它们之上施加机械压力，可能的话，同时加热该表面时，它们相当紧密地堆积在纤维纸幅的表面上，彼此连接。以下详细描述了涂布方法。

本发明的涂料成分由以下组分组成:

- 颜料
- 粘结剂，尤其乳液形式的合成粘结剂，
- 水
- 有利于该工艺或赋予涂层以特殊性能的功能添加剂。

实际上，通常用于涂料的所有已知颜料能够在本发明中使用，例如高岭土，研磨或沉淀碳酸钙，二氧化钛或硅酸盐型颜料。

各种乳液形式的合成粘结剂能够优选用作粘结剂，例如苯乙烯-丁二烯胶乳或聚乙酸乙烯酯聚丙烯酸酯型胶乳；不仅仅局限于上述实例。胶乳的软化温度适应于在施涂之后进行的表面的整平，使得能够发生涂料成分的所需变形。

可能使用的添加剂例如能够改进着色涂料的流变性或改变它的表面张力，或者赋予最终涂层以特殊性能，如表面强度、导电性，或者影响黑色的吸收。添加剂的用途不仅仅限于上述例子，而且在本方法中能够使用涂料的各种通常使用的功能添加剂。

球形或者旋转对称颗粒通过干燥由粘结剂、颜料和可能存在的添加剂所形成的含水淤浆来生产。在该情况下，上述组分首先通过充分搅拌来一起混合，以便提供尽可能均匀的混合物或悬浮液/分散体。

含水淤浆优选在空气和一些其它气体中干燥。在干燥之前的含水淤浆的固体含量能够是大约 30－95wt%。

用喷雾干燥技术生产颗粒是在本发明中使用的干燥技术的实例。该技术以本身已知的技术为基础。喷雾干燥的工艺变量包括:

- 设备构造
- 喷嘴结构
- 给料压力
- 降低混合物表面张力的方法
- 在干燥之前的混合物的固体含量
- 影响液滴尺寸的其它方法，如超声的使用。

应该指出的是，与已知解决办法相反，颗粒的形状和尺寸的调节优选通过调节由使用给料方法控制液滴形成的变量来进行，尤其干燥速率依靠空气温度和湍流来控制。

对于干燥技术，喷雾干燥尤其适合于生产根据本发明的颗粒，但

如本领域那些技术人员清楚的那样，干燥方法不只限于喷雾干燥，而且能够考虑其它类型的干燥技术，只要它们能够用于生产所述颗粒。在干燥中，必要的是，能够形成非常细粒的液滴，它们彼此独立干燥。液滴的尺寸范围应该对应于所需的颜料颗粒的尺寸。一般，液滴的尺寸因此为颗粒尺寸的大约 1.1 到 5 倍；一般，液滴的尺寸为大约 1－300μm，优选 5－100μm，更优选最大 50μm。

在本发明中使用的原料颜料由含有不同尺寸的粒子的产物组成。因此，颜料的分离发生在在干燥过程中形成的颗粒的内部。形成了内心部分和周围外壳。在球形结构的半径的方向中的外壳部分的厚度一般为颗粒半径的大约 0.1－5％，优选 0.1－10％，一般 0.5－2％。

当内心部分比外壳部分含有更多的粗粒子时，颜料粘结剂结构的内心部分的密度低于外壳部分。一般，内心部分的密度为外壳部分密度的大约 10－90％，优选大约 40－80％。因此，作为例子，能够提及，当颗粒由密度为大约 2,400－3,100kg/m^3 的颜料粒子形成时，内心部分的密度为大约 1,100－1,500kg/m^3，以及外壳部分的密度为大约 1,700－2,000kg/m^3。通常，颜料粘结剂结构的内心部分含有较粗的颜料粒子，与外壳部分相比。内心部分的孔隙率还高于外壳部分的孔隙率，它的孔体积正常为大约 10－50 体积％，优选大约 30－40 体积％。

颗粒的内心部分含有的粘结剂少于表面部分。一般，在颗粒的外壳或表面部分中，具有颗粒的粘结剂的总量的大约 55－95wt％。

颗粒含有大约 1－30 重量分数，优选大约 2－20 重量分数的粘结剂/100 重量分数的颜料粒子。外壳层现在包括细粒颜料粒子，它们通过交联粘结剂相互结合，形成包绕内心部分的细粒、柔性薄膜。

图 1 显示了根据本发明的通常球形颗粒的电子显微镜图象。它的形态或尺寸主要不是取决于所用的颜料。图 2 显示了当劈开时球形颗粒的相应示意图，从而能够发现它的由较大粒子组成的内心部分和它的孔隙率高于颗粒的表层的孔隙率。

如果使用颜料，如高岭土（它具有片状晶体结构），晶体主要沿着表面的方向沉积在球形颗粒的表面上。这能够这样来理解，由液气相的边界层拥有的能量是随结构单元的取向角变化而产生的变量，在这种情况下，高岭土粒子分散在液体中，使得当取向角增加时，相边界能增加，当它产生更多的边界层时。结果，片状高岭土粒子往往通过

调节它们在液滴表面的方向中的水平而使相边界层最小化，从而相边界能处于最小值。当使用不太呈片状的粒子时，相边界能也被最小化，而它对表面结构的效应更难察觉。

所述球形颗粒能够用作涂布纤维纸幅中的涂料成分。当将所述涂料成分施涂于纸幅的表面上时，在这些成分表面上的浓缩粘结剂有利于它们的粘附。

即使涂料成分能够原样施涂于所要涂布的表面上（干涂），涂料成分相互之间的粘附和涂料成分与所要涂布的底材之间的粘附能够进一步通过与涂料成分一起添加单独的粘结剂，如胶乳来改进。然而，粘结剂的量明显少于在普通着色涂料中所需的粘结剂量。

这样形成的涂层能够在施涂之后通过使用压力和/或温度来处理，从而涂料成分被变形和整平，形成了平滑层。如果在表面上形成一种成分颗粒的厚度的层，在该成分表面上的细物料构成了处理表面的表层，以及该成分的多孔中间部分构成了涂层的中间部分。这样，令人惊奇地是，提供了具有最佳的总体结构和以前要求施涂几道的涂层。

优选将由旋转辊之间的辊隙引起的线性压力施加于用具有颜料粘结剂结构的涂料成分涂布的纸幅上。优先选择压力，使得它足以整平这些成分，但不引起纸幅的纤维结构体积的显著下降。诱发压力的辊隙由两个辊形成，其中至少一个被加热。压延中的辊隙压力能够优选最高为大约 150kN/m，通常大约 50－140kN/m；更优选大约 60－100kN/m。

本发明能够用于涂布各种纤维纸幅，尤其由含木素纤维素的原料制备的那些。它们包括纸和板材，由机械、化学机械和/或化学纸浆来生产。

在涂布之后，在包括由涂料成分形成的互连而平整的颗粒的纤维纸幅的表面上形成了微孔结构，这些颗粒的薄膜状外层彼此粘附，形成了实心而平滑的表面。在纤维纸幅水平的方向中的泡孔尺寸为大约 1－200μm，一般大约 5－20μm。

涂层能够具有仅一层颗粒泡孔层。实际上，层数为 1－10。

由于本发明，颜料粒度分布的重要性下降，这是因为颗粒内部分离，只有积累在表面上的细粒物料的性能对涂层表面的性能具有主要

影响。

当使用几种颜料的混合物时，因为只有表层的细级分对涂层表面的最终亮度具有显著影响（至少相对于它的粗级分而言），在涂料成分中使用的颜料的亮度的重要性也降低。因为涂层的高孔隙率，所需不透明性能够通过少量的涂料（按重量测定）来提供，以及涂层的漫反射也因为孔隙率而得到改进。所要涂布的纤维纸幅的亮度的重要性也因为涂层的更好的不透明性而降低。

在使用快速固定着色涂料的普通涂布方法中，提供了快速锁紧粒子结构，之后，将水从涂层中蒸发出来。在该情况下，尤其提供了涂层的低收缩率的优点。在与纸幅表面垂直的方向中，涂层结构是相当均匀的。如果尤其想要提供由细粒粒子组成的表面，优选进行多层涂布，从而由在其薄膜层中尤其包括细粒粒子的颜料粘结剂结构形成的涂料成分用于最后涂层。

因为根据本发明的涂料能够用来提供具有比由普通多层涂布提供的性能好得多的性能的涂层，所以本发明提供了可观的经济利益。

在以下实施例中，详细描述了通过喷雾干燥技术生产涂料成分的方法。

实施例 1

通过使用相关的有效搅拌器，将颜料和用作粘结剂的胶乳相互混合，其中来自颜料的干物质的胶乳干物质部分为的 10 个分数。颜料淤浆的固体含量为 70％和胶乳的固体物质含量为 50％。

将混合物进给喷雾干燥器，调节它的喷嘴的给料压力，使得液滴尺寸对应于 5－10μm 的干燥粒子的尺寸。根据文献的信息，液滴的形成时间为大约 5ms，在这期间，在液滴的表面上形成了薄膜。液滴内部的水开始蒸发到周围空气中，一起携带它与粘结剂和细粒颜料粒子。在该情况下，球形颗粒的内心部分的粘结剂变少，在其中形成了由粗粒子组成的多孔体积（图 1）。粒子的密度是在 1,300－2,000kg/m^3 范围内，取决于混合物比率和孔隙率，而初始颜料的密度为 2,700kg/m^3。

所制备的涂料成分性质类似干燥粉末；粒子之间的摩擦是非常小的（图 1）。由所述粒子和粘结剂制备着色涂料。粘结剂的用量少于通常在颜料中使用的量，因为由涂料成分含有的粘结剂增加了它们与所

要涂布的表面和它们相互之间的粘合力。如果典型的着色涂料一般含有 10－12 个干重分数（由泥浆中颜料的重量计算）的胶乳，在根据本发明的方法中的粘结剂部分能够降低到例如 5 个干重分数，但比这更少的粘结剂量也是可行的。因为涂料成分的球形形状赋予了由它们制备的混合物以良好的流动性能，所以有可能增加泥浆的固体含量，高于普通着色涂料的固体含量。

通过使用普通涂布方法，将着色涂料施涂于所要涂布的表面上。在实验条件下，可以使用纸片和棒涂器来进行涂布。

涂布纸幅通过常用方法来干燥。干燥能量的消耗少于通常的方法，这是因为泥浆中的水量少于通常泥浆。图 3 显示了在进一步加工之前的涂布纸幅的表面的图象。

涂布纸幅送入压延机中进行处理，其中纸幅表面在热和压力的作用下在辊隙中处理。所需的压缩压力是适中的（低于 100kN/m），从而可以用通常使用的所谓软压延机进行压延。图 4 显示了由实验室压延机制作的表面，其中涂料成分被整平和提供了平滑的涂布表面。

涂层的孔隙率是高的，即它的密度低于通常使用的涂层的密度。当比较涂料纸与用相同颜料制备的普通涂料的光学值时，能够发现通过根据本发明的涂料成分提供的涂层不透明性、亮度和散光系数是更高的。

实施例 2

如上所述，根据本发明的优选实施方案的颗粒由片状颜料粒子和粘结剂组成。这些片状粒子具有至少一个平表面；大多数具有几个平表面。本发明使用尤其如以下详细描述的片状颜料。根据本发明提供的颗粒的表层由包含至少一层颜料粒子的层组成，它至少大部分已经沉积，使得它们的水平是在颗粒表面的方向中，以及颜料粒子的水平总是在相同的水平上。至于旋转对称颗粒，颗粒表面的“方向”是指该表面的正切方向。大多数颜料，即至少 50％，优选至少 70％，和最优选至少 90％位于颗粒的表面上，使得它的长边的平表面是在颗粒表面的方向中。

图 5 显示了颗粒结构的示意图。参考数字 1 是指在表面方向中形成的片状粒子。参考数字 2 是指具有孔的表面部分，其中具有浓缩添加剂和细粒级分。参考数字 3 是指多孔中间部分，其中粒子无规取向。

颗粒内心部分的粘结剂部分少于其表面部分。一般，内心部分中的粘结剂部分是颜料量的大约 0.5－3wt%，优选大约 1wt%。粘结剂在颗粒的表面部分中浓缩，其中粘结剂量是颜料重量的 6－60wt%，优选大约 50wt%。

颗粒能够由淤浆制备，其中片状粒子原料的量通常少于 50 体积%；然而，更通常 20－30 体积%。根据用途选择原料，例如，使用具有高亮度的颜料如高岭土或石灰涂布纤维纸幅。其它片状原料如云母、石墨或类似物能够考虑用于其它目的用途。淤浆还含有溶解在所用载体中或者以分散体的形式存在的粘结剂，以及当需要时的分散剂。通常使用的胶乳，如苯乙烯-丁二烯胶乳或丙烯酸或乙酸乙烯酯共聚物胶乳适合用作大多数应用中的粘结剂。一般，这些胶乳的有机相的胶束尺寸为 0.1－0.2μm。淤浆的固体含量和粘结剂含量影响了所产生的颗粒的结构。

水尤其用作介质。然而，特殊应用能够使用有机溶剂或水与有机溶剂的混合物。醇，如乙醇和正丙醇和异丙醇能够作为这些有机溶剂的实例提及。

颗粒和其中使用的片状粒子的尺寸具有一定的最佳值。必须可以使粒子沉积到颗粒的表面上，从而粒子水平的适合最大尺寸小于所产生的颗粒直径的 0.1 倍。

颗粒能够通过使用喷雾干燥器来制备，它的操作参数能够用来调节所形成的颗粒的尺寸和结构。普通使用的干燥器的颗粒的平均尺寸总是小于 1mm，更通常 2－500μm。适于涂布应用的颗粒的尺寸是 10－50μm，从而具有 98%<2μm 的粒度分布的常用涂料高岭土或更粗的产物，或者比这更细的产物能够用作它的结构部分。在片状粒子的粒度分布中，最低 60%<5μm，最高 95%<1μm 是尤其优选的。

该方法还使得可以应用具有不同分布的粒子的混合物。

颗粒的干燥按三个步骤进行:

1、蒸发在开始完全或几乎完全覆盖表面的液体膜，直到颗粒形成为止。

2、从粒子之间的区域继续蒸发液体，颗粒在表面张力的作用下收缩；粒子置换来自颗粒内心部分的水，以及水流向表面。

3、粒子不再具有收缩的空间；前面的液体进入粒子之间的间隙，

以及剩余的水通过蒸发从颗粒的内心部分排出。

通过控制片状粒子在球形颗粒表面方向中的水平，它们的自由表面能减到最小。形成该表面的粒子的平均粒度小于整体颗粒中的平均粒度。这归因于小粒子容易转向表面的方向，以及在第二干燥阶段中，转移到表面的水将小粒子输送到大粒子之间的表面的事实。

还可以通过使用其它干燥方法来生产颗粒，其中液滴能够自由干燥和形成根据本发明的颗粒结构。

在该实施例中，由工业填料高岭土(Intramax，由 Imerys Minerals 供应)制备固体含量为 33.4%的含水淤浆。将 5wt%的乙酸乙烯酯丙烯酸酯共聚物胶乳(Acronal，由 BASF 供应)加入到淤浆中，作为粘结剂使用。将混合物引入中试喷雾干燥机中。图 6 显示了所产生的颗粒，它的直径为 60...70μm。图 7 描绘了颗粒表面，显示了表面的大部分由尺寸<2μm 的粒子组成。

切开颜料颗粒的结构表示在图 8 中，这大体上对应于图 5 的图形。

根据本发明的颗粒在压力和/或温度的作用下塑性变形，这表示在图 9 中，该图提供了在压延后铺涂到玻璃表面上的颗粒层的结构。

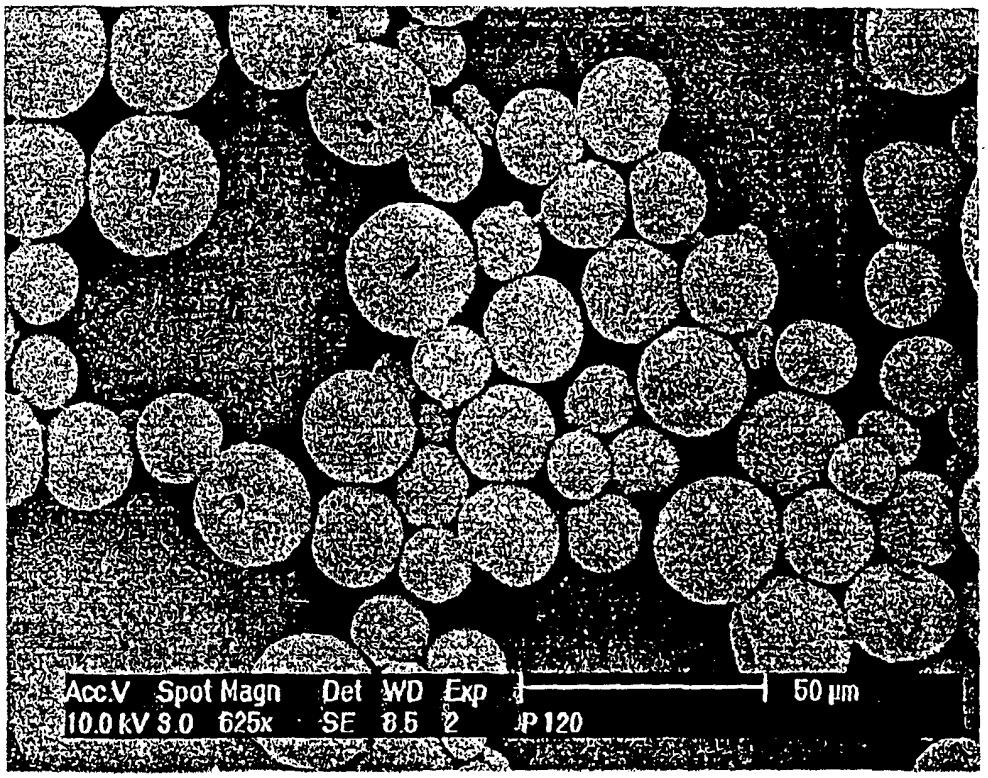

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
10.0 kV 3.0 625x SE 8.5 2 P 120
50 µm

图 1

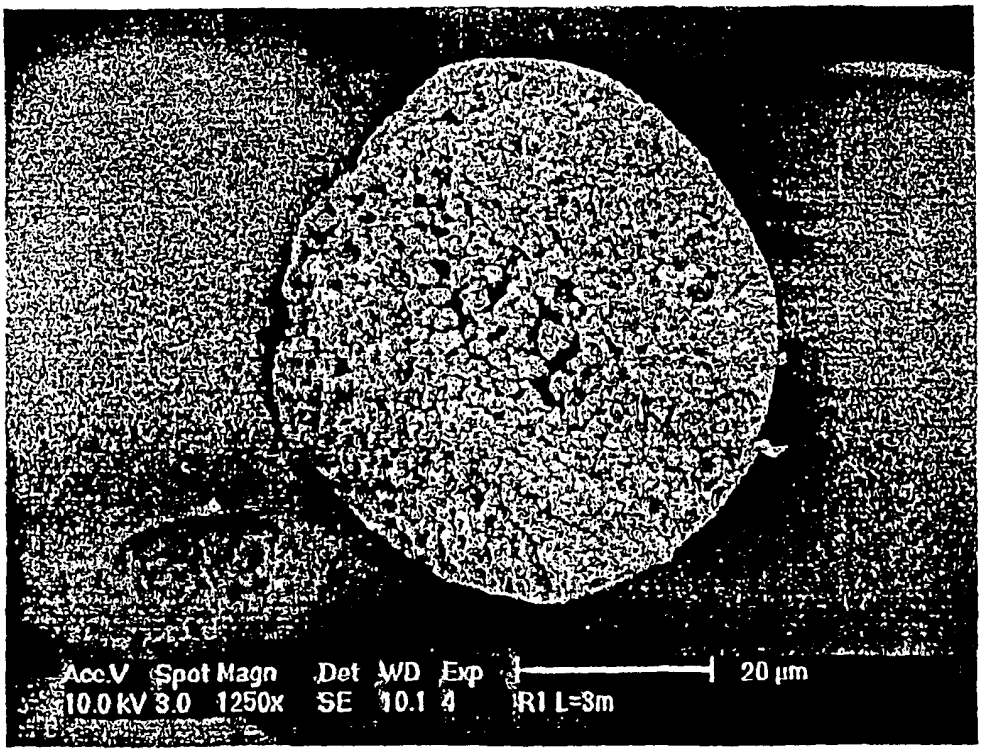

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
10.0 kV 3.0 1250x SE 10.1 4 R1 L=3m
20 µm

图 2

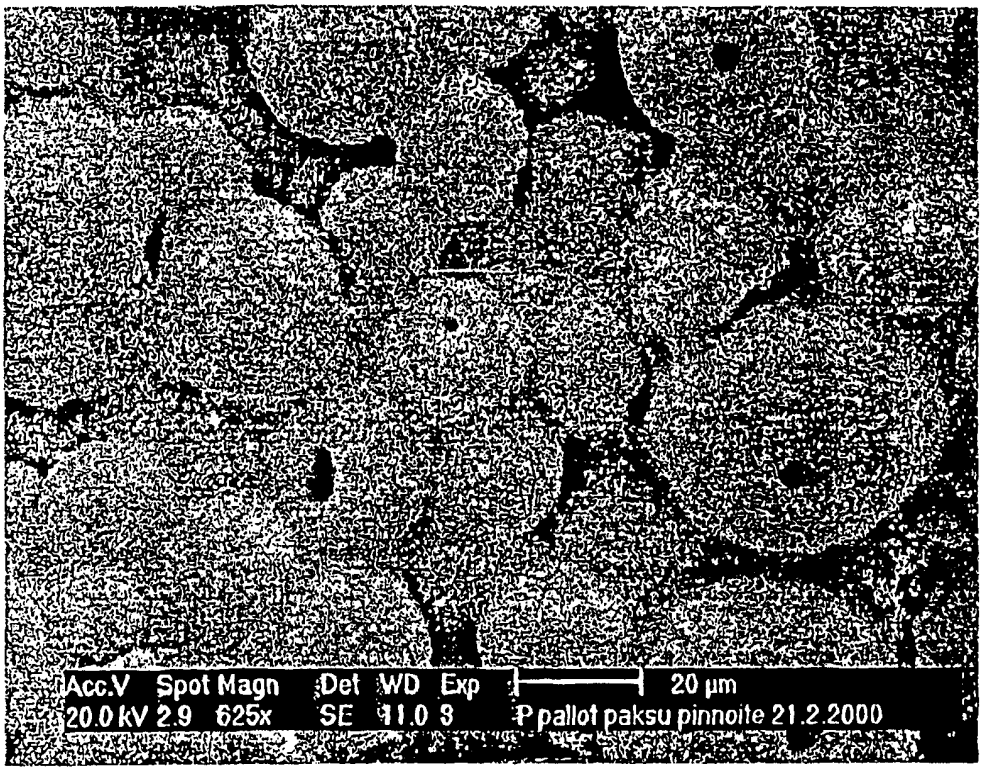

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 2.9 625x SE 11.0 3
20 µm
P pallot paksu pinnoite 21.2.2000

图 3

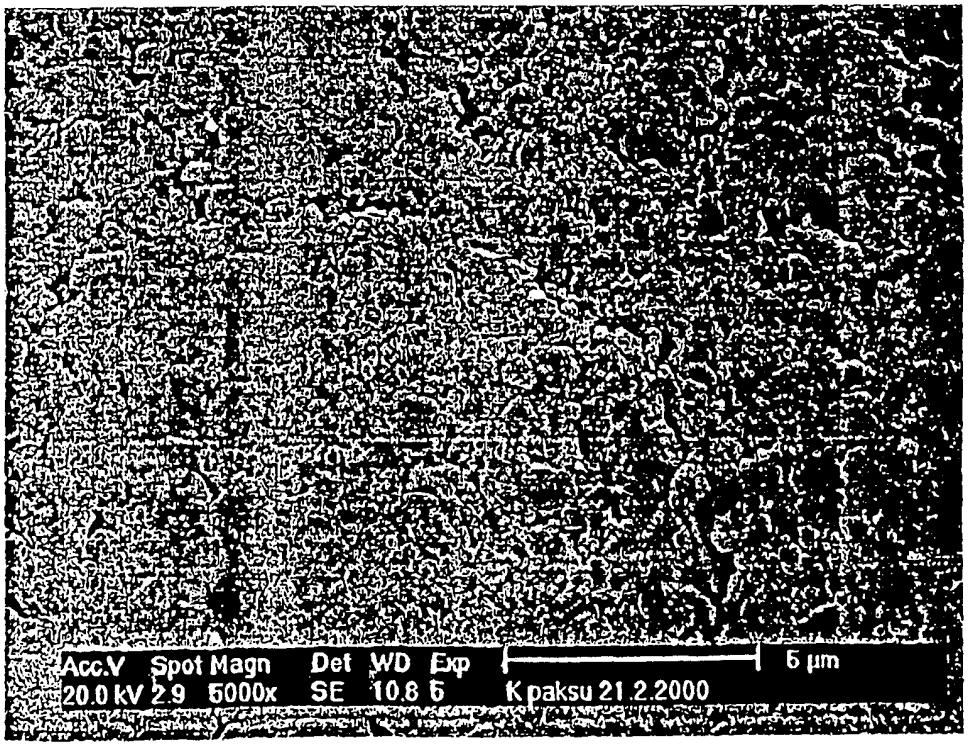

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 2.9 5000x SE 10.8 5
5 µm
K paksu 21.2.2000

图 4

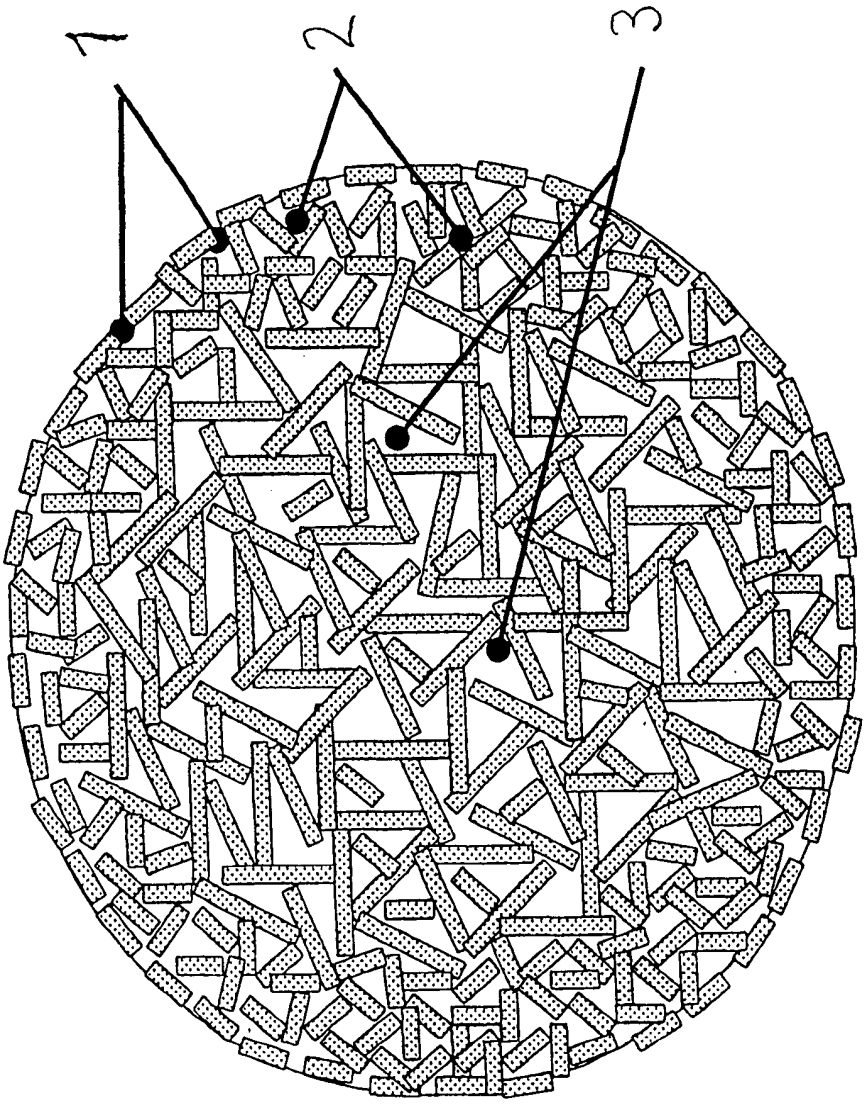


图 5

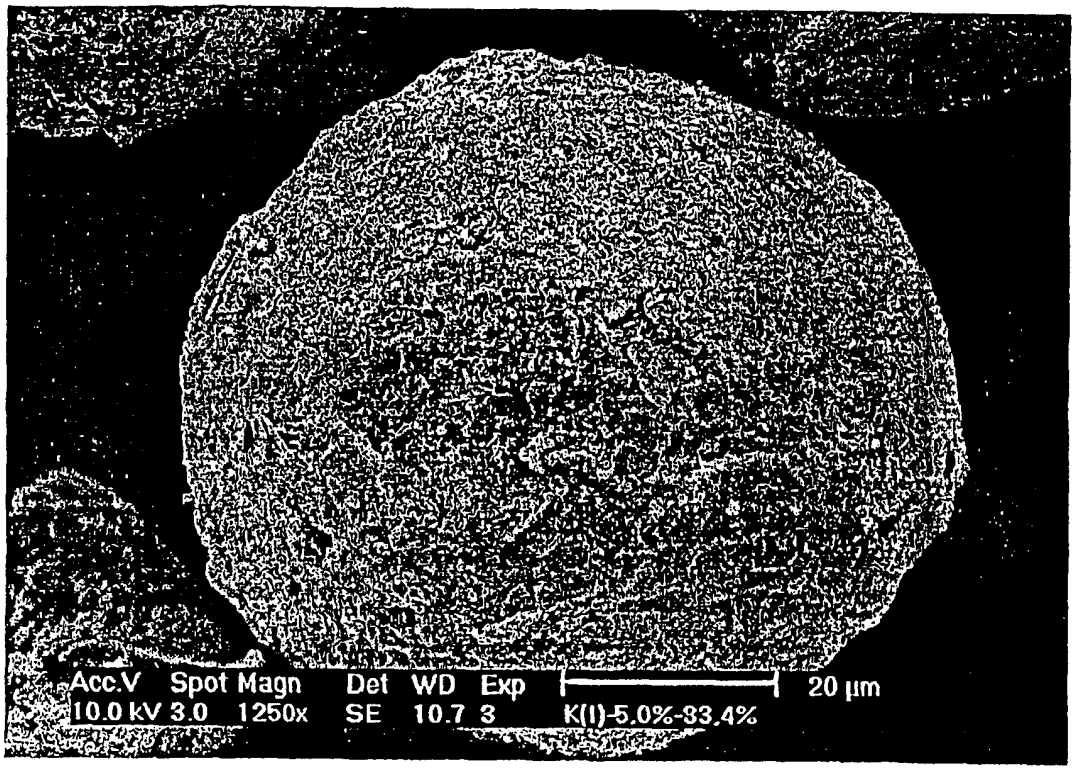


图 6

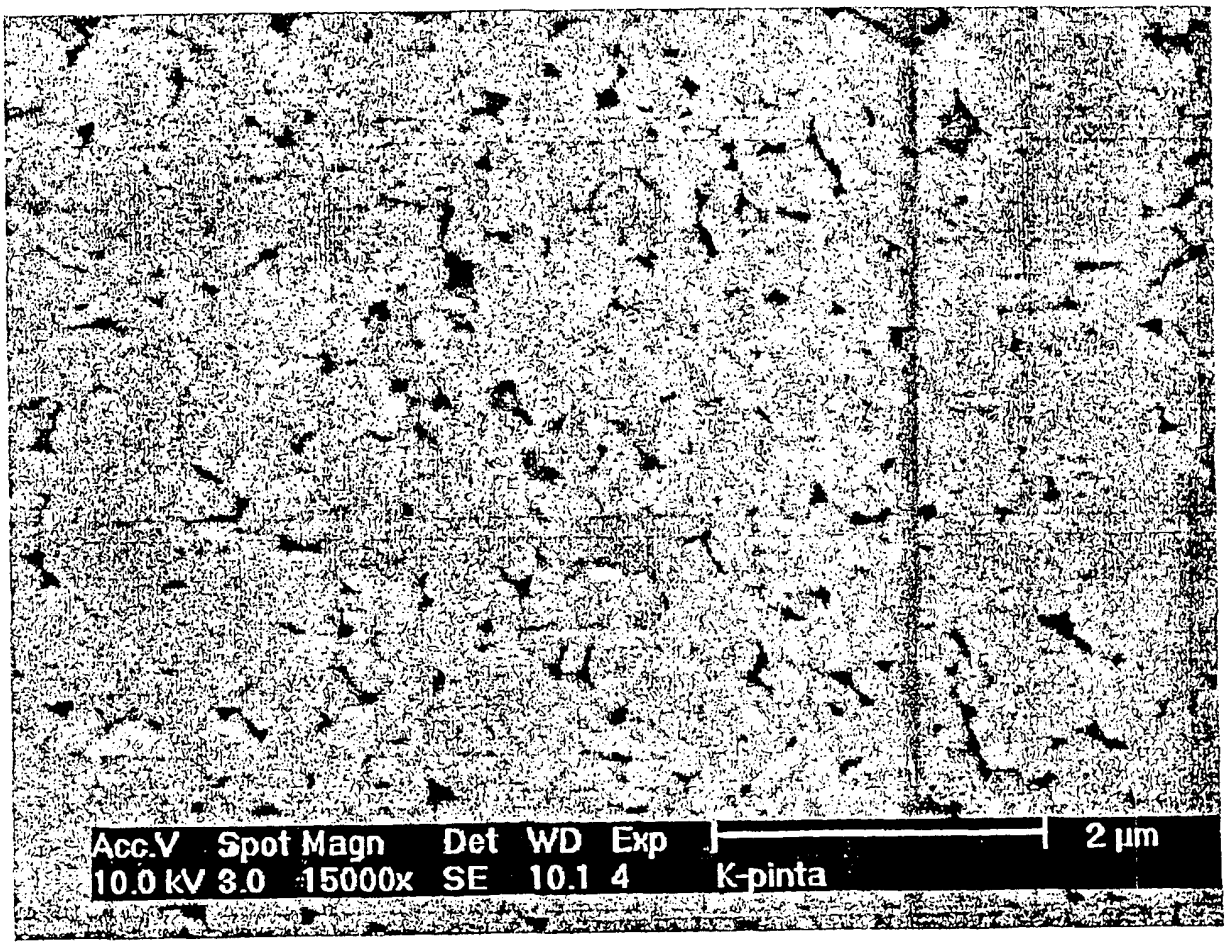


图 7



图 8

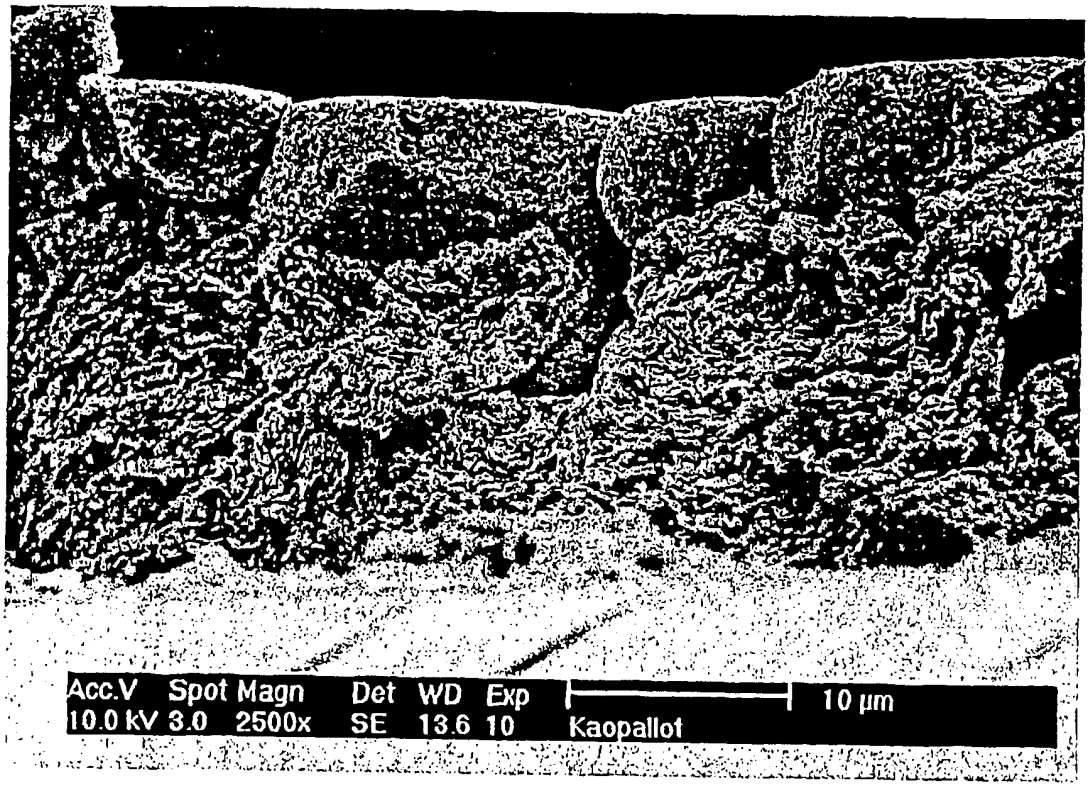

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
10.0 kV 3.0 2500x SE 13.6 10
10 µm
Kaopallot

图 9