



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835625 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880113311. 1

(22) 申请日 2008. 10. 10

(30) 优先权数据

60/982, 837 2007. 10. 26 US

07119853. 5 2007. 11. 02 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/008562 2008. 10. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/052959 EN 2009. 04. 30

(73) 专利权人 赛佩荷兰服务有限公司

地址 荷兰马斯特里赫特

专利权人 S·D·沃伦公司

(72) 发明人 让-皮埃尔·黑纳

肯尼思·B·朱伊特

罗纳德·万德拉尔 苏珊·E·斯诺

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

B41M 5/52(2006. 01)

D21H 19/40(2006. 01)

D21H 19/42(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4963192 A, 1990. 10. 16,

US 5298064 A, 1994. 03. 29,

WO 0153107 A2, 2001. 07. 26,

审查员 王芳

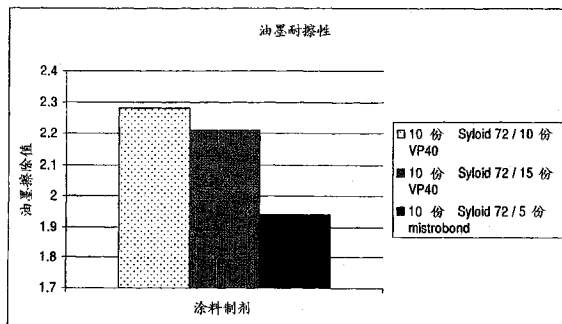
权利要求书4页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

用于胶版印刷的涂布纸及滑石颜料在纸涂料制剂中的用途

(57) 摘要

本发明涉及用于胶版印刷的涂布纸,所述涂布纸至少在一侧上包含具有改进的油墨耐擦性的面涂层,所述面涂层包含颜料部分、2-20干重量份粘合剂的粘合剂部分和任选的0-8干重量份的添加剂,其中100干重量份的所述颜料部分包含2-40干重量份优选经有机硅烷表面处理的细粒层状硅酸盐颜料如(尽可能纯的)滑石。



1. 一种用于胶版印刷的涂布纸,所述涂布纸至少在一侧上包含面涂层,所述面涂层包含:

100 干重量份的颜料部分,所述颜料部分包含 2-40 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

2-20 干重量份粘合剂的粘合剂部分,

和 0-8 干重量份的添加剂。

2. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料为真正的滑石含量高于 90 重量%的高纯度滑石颜料,真正的滑石为具有理论分子组成 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 的含水或水合硅酸镁形式的矿物滑石。

3. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料为真正的滑石含量高于 98 重量%的高纯度滑石颜料,真正的滑石为具有理论分子组成 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 的含水或水合硅酸镁形式的矿物滑石。

4. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料的莫氏硬度低于 2。

5. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料的莫氏硬度为 1。

6. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料的中值粒径在 $1-8 \mu\text{m}$ 范围内,和 / 或其中所述滑石颜料的粒径分布使得至少 10% 的颗粒大于 $5 \mu\text{m}$ 、至少 10% 的颗粒小于 $1 \mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料的中值粒径在 $2-4 \mu\text{m}$ 范围内。

8. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料包覆有有机硅烷和 / 或与其反应,其中所述有机硅烷选自:氨基烷基-有机硅烷、乙烯基-有机硅烷、仲氨基烷基-有机硅烷、硫烷烷基-有机硅烷、巯基烷基-有机硅烷、甲基丙烯酸酯烷基-有机硅烷、聚醚烷基-有机硅烷、环氧烷基-有机硅烷。

9. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 3-30 干重量份的量存在于所述颜料部分中。

10. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 4-10 干重量份的量存在于所述颜料部分中。

11. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 50% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 2-40 份的量存在于所述颜料部分中。

12. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 40% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 2-40 份的量存在于所述颜料部分中。

13. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 35% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 2-40 份的量存在于所述颜料部分中。

14. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 50% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 3-30 份的量存在于所述颜料部分中。

15. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 40% 的纸,经有机硅烷

和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 3-30 份的量存在于所述颜料部分中。

16. 根据权利要求 1 的涂布纸, 其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 35% 的纸, 经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 3-30 份的量存在于所述颜料部分中。

17. 根据权利要求 11 的涂布纸, 其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:
2-40 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

1-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部, 所述细粒颜料余部选自: 碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡。

18. 根据权利要求 11 的涂布纸, 其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:
5-25 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

3-12 干重量份的细粒无定形硅胶, 中值粒径在 2-6 μm 范围内,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部, 所述细粒颜料余部选自: 碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡, 其中该余部包含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-50 干重量份的三羟基铝, 其中所述三羟基铝的中值粒径小于 0.8 μm 。

19. 根据权利要求 17-18 中任一项的涂布纸, 其中所述粘土为高岭土。

20. 根据权利要求 11-18 中任一项的涂布纸, 其中所述涂布纸用作预期用作印刷基材的最终纸并且所述最终纸是经研光的或未经研光的。

21. 根据权利要求 11-18 中任一项的涂布纸, 其中所述面涂层无中值粒径大于或等于 1.5 μm 的粗颜料。

22. 根据权利要求 11-18 中任一项的涂布纸, 其中所述面涂层无中值粒径大于或等于 1.5 μm 的粗研磨碳酸钙颜料。

23. 根据权利要求 1 的涂布纸, 其中对于 TAPPI 75° 光泽度在 30-75% 范围内的纸, 经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 2-30 份的量存在于所述颜料部分中。

24. 根据权利要求 1 的涂布纸, 其中对于 TAPPI 75° 光泽度在 40-60% 范围内的纸, 经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 4-20 份的量存在于所述颜料部分中。

25. 根据权利要求 23-24 中任一项的涂布纸, 其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

2-30 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

0-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部, 所述细粒颜料余部选自: 碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡。

26. 根据权利要求 25 的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。

27. 根据权利要求 23-24 中任一项的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

3-20 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

3-12 干重量份的细粒无定形硅胶,中值粒径在 2-6 μm 范围内,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡,其中该余部包含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-30 干重量份的粘土和 / 或 20-40 干重量份的三羟基铝,其中所述三羟基铝的中值粒径在 0.5-0.8 μm 范围内。

28. 根据权利要求 27 的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。

29. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度高于或等于 60% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 2-20 份的量存在于所述颜料部分中。

30. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度高于 80% 的纸,经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述滑石颜料以 4-10 份的量存在于所述颜料部分中。

31. 根据权利要求 29-30 中任一项的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

2-20 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

0-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡。

32. 根据权利要求 31 的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。

33. 根据权利要求 29-30 中任一项的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

3-10 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,

0-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅,

和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡,其中该余部包含 5-50 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 0-40 份的细研磨碳酸钙和 / 或 5-40 干重量份的三羟基铝,其中所述三羟基铝的中值粒径在 0.2-0.5 μm 范围内。

34. 根据权利要求 33 的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。

35. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由所给定量的经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的所述细粒滑石颜料和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部组成,所述细粒颜料余部选自:氧化钛、碳酸钙、塑料颜料、粘土、三羟基铝、石膏、硫酸钡、二氧化硅。

36. 根据权利要求 35 的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。
37. 根据权利要求 35 的涂布纸,其中所述二氧化硅为无定形硅胶。
38. 根据权利要求 35 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:
2-30 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,
1-20 干重量份的细粒二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅,
和 50-97 干重量份选自如下的细粒颜料:碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡。
39. 根据权利要求 37 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:
3-15 干重量份经有机硅烷和 / 或有机硅氧烷组分表面处理和 / 或浸渍的细粒滑石颜料,
8-12 干重量份的细粒无定形硅胶,
和 50-97 干重量份选自如下的细粒颜料:碳酸钙、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡,
其中所有组分的总和为 100 干重量份。
40. 根据权利要求 38-39 中任一项的涂布纸,其中所述粘土为高岭土。
41. 根据权利要求 38 的涂布纸,其中细粒二氧化硅的内部孔隙体积大于 0.2ml/g ,和 / 或其中所述细粒二氧化硅的表面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$,和 / 或其中所述细粒二氧化硅的中值粒径在 $0.1-7\mu\text{m}$ 范围内。
42. 根据权利要求 38 的涂布纸,其中为无定形硅胶形式的细粒二氧化硅的内部孔隙体积大于 1.0ml/g ,和 / 或其中所述细粒二氧化硅的表面积在 $200-800\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,和 / 或其中所述细粒二氧化硅的中值粒径在 $0.3-4.5\mu\text{m}$ 范围内。
43. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料以 3-30 干重量份范围内存在于所述颜料部分中。
44. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述滑石颜料以 4-8 干重量份范围内存在于所述颜料部分中。
45. 根据权利要求 1 的涂布纸,其中所述纸可在胶版印刷工艺中印刷,而不使用胶印粉末和 / 或在印刷后不进行辐照干燥和 / 或不使用罩印清漆。
46. 经有机硅烷处理和 / 或有机浸渍的滑石颜料在纸涂料制剂中用于减少或消除胶版印刷工艺中油墨擦拭的用途。

用于胶版印刷的涂布纸及滑石颜料在纸涂料制剂中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于胶版印刷的至少在一侧上包含待印刷的特定面涂层的涂布纸。本发明还涉及制造这类涂布纸的方法以及滑石颜料用于制造这类纸的特定用途。

[0002] 背景技术

[0003] 本发明涉及包含滑石的纸涂料制剂的制备。术语“滑石”是指包含至少 60 重量%、优选至少 80 重量%、最优选至少 90 重量%真正的矿物学滑石（即理论分子组成为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 的含水（或水合）硅酸镁）的矿物。市售的称为“滑石”的滑石矿物通常由（仅仅）真正的层状矿物学滑石和伴生的层状矿物（如绿泥石，其也属于硅酸盐大类的层状硅酸盐亚类且理论分子组成为 $\text{Mg}_5\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ ）以及基本非层状的矿物（如白云石（碳酸钙镁）、方解石（碳酸钙）和菱镁矿（碳酸镁））的混合物组成。

[0004] 与光泽度较高的纸相比，纸光泽度低的涂布印刷纸（所谓的无光泽纸）在印刷后在装订厂中所需处理过程中和/或装运（即通常机械运输）过程中具有“擦拭”的倾向。

[0005] 术语“擦拭”是指当纸经历剪切作用时油墨从一张纸（供体）擦到另一张纸（受体）上；替代性术语为“油墨擦拭”或“油墨摩擦”。擦掉的油墨在受体纸张上的外观从质量上来说是无法接受的。

[0006] 具有高亮度（在 457nm 下反射，TAPPI 亮度通常 $> 94\%$ ）的涂布无光泽纸（TAPPI 75° 纸光泽度通常 $< 35\%$ ）通常涂布有包含大量粗研磨碳酸钙的颜料共混物以保持纸的光泽度低。此外，无光泽纸不经研光或仅稍微研光以保持纸的光泽度低并具有粗糙的纹理感表面。研磨碳酸钙颗粒（同其他涂布颜料相比）较高的磨蚀性与粗颜料的大粒径（中值粒径 $d_{50} \geq 1.5$ 微米）的组合以及缺少研光被认为是增加油墨擦拭的原因。缺少研光可促使磨光的倾向，磨光为当擦拭或摩擦时光泽条痕的形成。

[0007] 通常印刷机会在最后的印刷站中使用透明的水性罩光涂料以为经印刷的纸增加保护表面（所谓的罩印清漆）。所述水性罩光涂料使经印刷的纸可经历装订厂和印刷而没有不可接受的擦拭和磨光。但其使成本增加并改变无光泽表面的手感和外观。

[0008] 针对上述问题的现有解决方案包括：轻微研光、降低粗碳酸钙的含量或加入滑石。轻微研光和降低粗碳酸钙的含量导致纸的光泽度变高并损失纹理。加入滑石可能引起适印性问题。

[0009] 滑石是一种具有许多工业应用的矿物：作为用于热塑性塑料和热塑性弹性体的较廉价的机械增强填料或补充剂，作为油漆的填料，作为触变添加剂，作为抗结块和抗结饼添加剂，作为化妆品基料，作为生产陶瓷的原材料，作为造纸填料，作为纸涂布颜料，作为造纸中控制沥青和树脂的添加剂（“沥青控制剂”）等。但滑石是低能量、疏水、亲有机物质且惰性的矿物，然而这些独特的组合性质导致其在某些现有应用中具有缺点，从而可限制其应用领域。

[0010] 例如，对于在陶瓷和造纸工业中的应用来说，滑石的疏水性使在含水介质中的混合程序复杂化（需要在一种或更多种分散剂和稳定剂的适当体系存在下进行高能量混合）

并且例如使其与纤维素的结合弱化,这常常导致发生不可接受的粉末化(滑石从纸的表面释放)。

[0011] 在作为聚合物基体的填料的应用中,滑石的惰性质阻止其经由化学相互作用与聚合物紧密结合,这将限制所填充的复合材料的某些机械增强性质。

[0012] 滑石矿物属于硅酸盐矿物大类,更具体而言属于层状硅酸盐亚类,层状硅酸盐的共同结构性质是偶联的 SiO_4 -四面体的六角层。由于其特定的电中性三层晶体结构,故滑石片仅通过弱范德华力保持在一起,导致容易在已经非常低的剪切条件下进一步层离。这种行为解释了为什么具有滑溜感且在莫氏硬度标度上具有最低值的滑石适当地可在例如降低油墨擦拭的情况下用作一类涂抹剂(smearing agent)。在广泛的层状硅酸盐类中可找到或多或少具有这类涂抹剂性质的替代矿物,如绿泥石、叶蜡石、一些蒙脱石和含水高岭石。

[0013] 由于在三层表面处仅存在 Si-O-Si 和 Si-O 基团以及仅少量地存在 Si-OH 基团,故天然形式的滑石具有低能量、防水或疏水的晶体表面。此性质使水很难规则地润湿滑石,因此含高重量比例的滑石的水悬浮体的制备既耗时又耗能。

[0014] 滑石作为纸涂布颜料的用途本身是已知的(参见例如US2004/0067356),但其一直受到严格限制,这是因为纸涂料组合物通常以一种或更多种颜料和一种或更多种粘合剂/胶粘剂的水悬浮体的形式涂布。这种组合物的固体浓度受控于组合物充分流化(流变性)以使其能够通过涂布机械均匀铺展在纸幅表面上但包含最少量的水的需要,这是因为水必须随后通过热蒸发从涂布纸移除。

[0015] 滑石表面疏水性引起的问题已通过向用于悬浮滑石的水中引入例如一种或更多种润湿剂和/或分散剂的适当体系得以克服。

[0016] 但这些目前已知的表面活性剂价格昂贵,从而大大增加用滑石作为纸涂布颜料的成本。其还具有产生泡沫的趋势,因此其通常必须与消泡剂一起使用,并且如果以高量存在的话,其不仅可影响流变性而且可影响最终涂层的印刷性质。

[0017] 就此而言,US 4,430,249提供了一种处理滑石以使其可更容易地分散在含水介质中的方法,所述方法包括使呈细碎形式的滑石与碱金属氢氧化物或氢氧化铵的水溶液接触、在与所述水溶液接触后洗涤滑石以及以热的方式干燥经洗涤的滑石以至少除去大部分伴随其的水。

[0018] 此外,GB-A-2211493描述了一种用磷化合物(如磷酸或焦磷酸)处理滑石的方法。该方法在滑石颗粒周围产生磷酸盐沉积物,其赋予滑石明显的亲水性。该沉积物不稳定,因而容易移除,特别是通过在碱中洗涤、超声等移除。

[0019] 在所述具有明显亲水性质的物质情况下,原始滑石的疏水性质只是通过外围的沉积物而被掩蔽,所述沉积物未引入到滑石的晶体结构中,因而可容易地移除。在这种情况下,显然所赋予的亲水性质非常不稳定。

发明内容

[0020] 因此,本发明的实施方案之一的目的是提供用于胶版印刷的至少在一侧上包含面涂层的改进涂覆和/或涂布纸。本发明的目的还在于开发涂布的例如无光泽纸,所述纸优选具有高亮度、可接受的低油墨擦拭性、所需的纸光泽度、良好的表面纹理、适宜的耐磨光性和良好的适印性。油墨擦拭水平应至少与涂料中含有例如高($> 50\%$)碳酸钙含量的光

泽涂布纸可见到的处于相同水平。但本发明不限于无光泽纸,这从下面给出的详细描述中可见。

[0021] 所述面涂层包含如下组分(或由如下组分组成):

[0022] -颜料部分,100干重量份的所述颜料部分包含2-40、优选2-35干重量份经有机表面处理和/或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料,

[0023] -2-20、通常4-12干重量份粘合剂的粘合剂部分,

[0024] -0-8、通常0-4干重量份的(常规)添加剂。

[0025] 实际上,出人意料地发现,如果用专门的有机分子体系对当以通常约20-50干重量份的一定量加入纸涂料的颜料部分中时本身已知将减少油墨擦拭(但具有上述引入纸涂布工艺用悬浮体中的严重问题)的滑石进行表面处理和/或浸渍,则该滑石可更有效地使用。具体而言,通过使用有机分子提供所述表面处理/浸渍,其通常有效地使层状硅酸盐颜料甚至更亲有机物质。

[0026] 虽然将这类相应改性的细粒滑石悬浮于水浆料中或直接悬浮于涂料中的相对难度,原则上没有因所提出的经有机表面处理和/或浸渍的层状硅酸盐颜料而改变,但就此而言出人意料地发现是为减少油墨擦拭所必需的滑石量现在可大大减少。这不仅降低了成本而且减少了与例如当通过加入滑石来减少油墨擦拭问题时改变涂料制剂的其余部分相关的费用。

[0027] 不受该理论解释的束缚,据认为,这些用于表面处理的有机分子中存在的游离有机官能团与印刷油墨层自身的特定化学相互作用有助于减轻油墨擦拭行为(经有机表面处理和/或浸渍(优选硅烷化)的滑石与油墨之间的接触更紧密)。

[0028] 根据第一优选实施方案,用选自硅烷偶联剂、聚硅氧烷、多元醇、脂肪酸、脂肪酸胺、脂肪酸酰胺、聚醚多元醇、二醇、脂肪酸酯、烷基磺酸酯/盐、芳基磺酸酯/盐、蜡中原位硬脂酸钙及其混合物的有机组分对层状硅酸盐颜料进行表面处理和/或浸渍。

[0029] 这样的体系本身在现有技术中是已知的,但在现有技术中仅公开了使用这些经表面处理的滑石体系作为塑料(即热塑性塑料体系)的填料的情况。就此而言参见例如US-A-2002/0013416,明确将其关于用于表面处理粒状滑石的体系和方法的公开内容并入本说明书中。应注意,US-A-2002/0013416仅提及其中所公开的滑石用于引入到热塑性挤出材料中的用途,用于其他目的的用途未见公开。

[0030] 实际上完全出人意料的是,本文件中所公开的体系可应用于纸涂料制剂领域,这是因为纸涂料制剂是基于水的,因此是亲水的。与之相比,如US-A-2002/0013416中所公开的滑石体系通常是疏水的,因为目的是将其引入到聚合物基体(因此是亲有机物质的环境)中。

[0031] 此外,特别出人意料的是这些体系甚至可以以与颜料部分的其余部分相比层状硅酸盐的百分数低得多的量引入到基本完全基于水的涂料制剂中,但同时却非常有效地减少油墨擦拭的事实。这可例如减少或甚至完全排除罩印清漆和/或胶印粉末的使用和/或印刷纸张的特定干燥。

[0032] 在聚合物基体领域中将滑石从钝性转化为活性以获得更好相容的填料的一种熟知的实践方法是用所谓的偶联剂对滑石进行化学表面处理,所述偶联剂为所选的具有如下通式的有机官能硅烷化合物亚类

[0033] $X_3Si(CH_2)_n-Y$, 其中

[0034] Y 代表卤素、 $-CN$ 、 $-NRR'$ 、 $-COOR$ 等；

[0035] $R, R' = H, CH_3, CH_2CH_3$ 、烷基等；

[0036] $X =$ 烷基、芳基、卤素、一般的烷氧基如甲氧基。

[0037] 有机官能硅烷被浸渍到滑石表面或者直接或间接经由 $Si-O$ 键与硅烷表面化学键合（例如经由其少量存在的表面羟基与例如硅烷化合物的甲氧基或乙氧基的化学反应，形成例如甲醇/乙醇），硅烷处的游离官能团（如伯烷基胺）可用于与聚合物基体的实质性化学相互作用。这些也是在本发明中预期的体系。

[0038] 这类偶联剂的两个实例：3-氨基丙基（三-乙氧基）硅烷 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 和 3-(2-氨基乙基胺)丙基（三甲氧基）硅烷 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 。

[0039] 现有技术的确包括将滑石用于油墨耐擦性，但其不包括使用经有机表面处理和/或浸渍的滑石，更不用说硅烷化滑石，并且现有技术未尝试开发用于例如无光泽产品的软颜料制剂。工作集中在如何使粗研磨碳酸盐体系起作用上。已经使用淀粉颜料来改善无光泽级的油墨耐擦性，但经验是其光学和印刷性质差。已经使用高粗粘土制剂，但其亮度较低。将无定形二氧化硅用在喷墨应用的涂料中，申请人开发其用于胶版涂布印刷纸以加速油墨干燥，但是还不知道其可用于胶版涂布无光泽印刷纸的耐磨光性。

[0040] 先前的工作中未见提及在纸涂料中使用经有机表面处理和/或浸渍的滑石，更不用说例如硅烷化滑石。这样的体系仅例如在聚烯烃膜的制备中用作抗结块剂。在根据现有技术的这些应用中，硅烷处理有助于防止滑石吸收加工助剂而干扰膜的制备。塑料工业中所用的颜料通常不被看作是水性纸涂料的潜在颜料。

[0041] 在寻找替代细粘土和碳酸钙的颜料而进行筛选试验工作时，发现了经有机表面处理和/或浸渍（例如硅烷化）的滑石作为抗油墨擦拭助剂的用途。先前已在开发工作中使用未经处理的滑石，但仅有极小的油墨耐擦性改进。如果用有机硅烷和/或有机硅醇组分对层状硅酸盐颜料进行表面处理和/或浸渍，则给出特别优选的体系。关于这类体系的详细内容，再次参见 US-A-2002/0013416 的公开内容，将其关于有机硅烷和/或有机硅醇组分以及用这些体系处理的滑石颜料的制备并入本说明书中。

[0042] 经有机表面处理和/或浸渍、优选硅烷化的滑石赋予良好的油墨耐擦性、低的纸光泽度和提高的耐磨光性，而对亮度的影响极小。二氧化硅对于油墨耐擦性来说是中性或不利的，但会改进油墨固着时间、降低纸光泽度和提高耐磨光性。颜料部分中另外存在的沉淀碳酸钙 (PCC) 颜料通过辅助结构化涂层来改进光学性质和背面剥离墨斑 (back trapmottle)。颜料部分中另外存在的三羟基铝 (ATH) 颜料赋予亮度而对油墨耐擦性的不利影响极小。一个重要的方面是平衡所有性质。

[0043] 经有机表面处理和/或浸渍、优选硅烷化的滑石是本发明的一个重要方面，这是因为其提供改进的油墨耐擦性，同时仍获得无光泽产品所需的低的纸光泽度。无定形二氧化硅（如果也存在于涂料制剂的颜料部分中的话）使得可获得更好的性质平衡，尤其是对于高亮度无光泽级来说更是如此，这是因为其他选择很可能削弱亮度。涂料制剂的颜料部分中存在的三羟基铝颜料主要是弥补滑石的较低亮度，因而对较低亮度级不是关键性的。PCC（如果存在于涂料制剂中）是增加涂料的结构和亮度的一种途径。可能存在可提供 PCC 功能的其他材料，但不具有这种成本和亮度的组合。

[0044] 颜料尺寸对于获得油墨耐擦性、纸光泽度和耐磨光性之间的合理平衡有时可能是关键性的。经有机表面处理和 / 或浸渍 (优选硅烷化) 的滑石的中值粒径应优选介于 2 和 $8\mu\text{m}$ 之间。三羟基铝的粒径应优选小于 $0.8\mu\text{m}$ 。二氧化硅的粒径应优选为 $3-6\mu\text{m}$ 。

[0045] 可向制剂中加入占颜料部分 5-15 干重量份的塑料颜料以改变性质的平衡和例如改善光泽度。

[0046] 对于亮度较低的无光泽产品, 可用 PCC 代替三羟基铝以降低成本 (10-30 份)。并且, 可用粗粘土代替一些经有机表面处理和 / 或浸渍 (如硅烷化) 的滑石 (10-30 份)。

[0047] 当需要适度改进油墨耐擦性且希望颜料组合改变极小时, 根据本发明的另一实施方案, 最好的方案可以是加入 5-15 份对于所需纸和油墨光泽而言可接受的最大尺寸的经有机表面处理和 / 或浸渍 (如硅烷化) 的滑石。

[0048] 就此而言市场上可获得的可能的体系为可从 Talc de Luzenac (法国) 获得的产品 Mistrobond, 最优选 Mistrobond C 和 Mistrobond R10C, 另一种可能性是可从 Specialty Minerals Inc. (US) 以名称 Polybloc 获得的产品。这两种体系到目前为止仅已知例如作为聚烯烃体系和聚烯烃膜应用的填料。因此, 优选层状硅酸盐 (滑石) 颜料基本被有机硅烷包覆, 其中最优选所述有机硅烷选自: 氨基烷基 - 有机硅烷、乙烯基 - 有机硅烷、仲氨基烷基 - 有机硅烷、硫烷基 - 有机硅烷、巯基烷基 - 有机硅烷、甲基丙烯酸酯烷基 - 有机硅烷、聚醚烷基 - 有机硅烷、环氧烷基 - 有机硅烷。

[0049] 如前面已提到的, 根据一个优选的实施方案, 层状硅酸盐颜料为滑石颜料。通常所述层状硅酸盐颜料的莫氏硬度低于 2, 优选为 1。

[0050] 根据另一优选的实施方案, 层状硅酸盐颜料 (优选选择为滑石) 的中值粒径在 $1-8\mu\text{m}$ 范围内, 优选在 $2-4\mu\text{m}$ 范围内。

[0051] 根据本发明的另一实施方案, 经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料、通常是硅烷化滑石颜料以 3-35、优选 4-25 干重量份、最优选 4-15 干重量份存在于颜料部分中。

[0052] 实际上, 可以看出, 根据所需的纸光泽度, 可找到当与所提出的经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料组合时不同的最佳纸涂料组合物。

[0053] 根据用于无光泽纸 (即 TAPPI 75° 光泽度小于 50%、优选 TAPPI 75° 光泽度小于 40%、最优选 TAPPI 75° 光泽度小于 35% 的纸) 的一个优选实施方案, 所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料以 2-40 份、优选 3-35 份的量存在于颜料部分中。但使用所提出的硅烷化滑石时, 4-15 份范围内的较低含量也是可能的。TAPPI 75° 光泽度甚至可降低到小于 10% 或甚至小于 5% 的值, 本发明也涉及该光泽度级别的纸。

[0054] 通常在无光泽纸情况下, 100 干重量份的颜料部分由如下组分组成:

[0055] 2-40、优选 3-35、最优选 5-25 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石,

[0056] 1-20、优选 3-12 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶, 最优选中值粒径在 $1-6\mu\text{m}$ 、优选 $2-6\mu\text{m}$ 范围内,

[0057] 和将颜料部分补足至 100 干重量份的细粒颜料余部, 所述细粒颜料余部选自: 碳酸钙、高岭土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡 (和最后纸涂布颜料领域中常用的其他颜料)。优选颜料部分的该余部 (除了上面的硅烷化滑石和二氧化硅之外) 包

含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-50 干重量份的三羟基铝。在使用三羟基铝的情况下,三羟基铝的中值粒径优选小于 $1.5\ \mu\text{m}$ 、更优选小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 、最优选小于 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

[0058] 在使用塑料颜料的情况下,在本文件中,其通常优选选自如下的空心或实心粒状聚合物颜料:聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸2-氯乙酯)、聚(甲基丙烯酸异丙酯)、聚(甲基丙烯酸苯酯)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚酰亚胺、乙缩醛、聚苯硫醚、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、环氧树脂、(改性)聚苯乙烯胶乳、聚丙烯酰胺、基于苯乙烯马来酸共聚胶乳(SMA)和 / 或苯乙烯马来酰亚胺共聚胶乳(SMI),以及其合金、共混物、混合物和衍生物。

[0059] 通常,根据本发明的无光泽纸是未研光的或仅稍微研光。

[0060] 在无光泽纸的情况下,确保涂料制剂基本无粗颜料、特别是无粗碳酸钙颜料、最优选无粗研磨碳酸钙颜料可能是有利的。当就此而言谈及粗颜料时是指中值粒径大于或等于 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

[0061] 对于中光纸,找到了面涂层制剂的具体就其颜料部分而言稍微不同的组成。因此根据本发明的再一实施方案,对于中光纸,即对于 TAPPI75° 光泽度在 30-75% 范围内、优选 TAPPI 75° 光泽度在 40-60% 范围内的纸,所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料以 2-30 份、优选 4-20 份的量存在于颜料部分中。

[0062] 在中光纸情况下,根据一个实施方案,100 干重量份的颜料部分由如下组分组成:

[0063] 2-30、优选 3-20 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石,

[0064] 0-20、优选 3-12 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶,最优选中值粒径在 $1-6\ \mu\text{m}$ 、优选 $2-6\ \mu\text{m}$ 范围内,

[0065] 和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、高岭土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡(和最后纸涂布颜料领域中常用的其他颜料),其中优选该余部包含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-30 干重量份的粘土和 / 或 20-40 干重量份的三羟基铝。

[0066] 在这种情况下,三羟基铝的中值粒径优选小于上面对无光泽纸所给出的中值粒径,具体而言,优选三羟基铝的中值粒径小于 $1.5\ \mu\text{m}$,更优选在 $0.5-0.8\ \mu\text{m}$ 范围内。

[0067] 现在考虑高光泽纸,即通常 TAPPI 75° 光泽度大于或等于 60%、优选 TAPPI 75° 光泽度大于 75%、最优选 TAPPI 75° 光泽度大于 80% 的纸,应注意所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料优选以 2-20 份、优选 4-10 份的量存在于颜料部分中。

[0068] 因此,根据本发明的另一实施方案,在高光泽纸情况下,100 干重量份的颜料部分由如下组分组成:

[0069] 2-20、优选 3-10 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石,

[0070] 0-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶,最优选中值粒径在 $1-6\ \mu\text{m}$ 、优选 $2-6\ \mu\text{m}$ 范围内(在这种情况下,优选预涂层含 3-12 份这样的二氧化硅),

[0071] 和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、高岭

土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡（和最后纸涂布颜料领域中常用的其他颜料），其中优选该余部包含 0-50 份、优选 5-50 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 0-40 份的细（指中值粒径小于 $1.5\mu\text{m}$ 、优选小于 $1\mu\text{m}$ 、最优选小于 $0.8\mu\text{m}$ ）研磨碳酸钙和 / 或 5-40 干重量份的三羟基铝。在这种情况下，通常三羟基铝的中值粒径甚至小于上面所讨论的两种情况中所给出的中值粒径，即优选三羟基铝的中值粒径优选小于 $1.0\mu\text{m}$ 、更优选在 $0.2-0.5\mu\text{m}$ 范围内。

[0072] 所提出的滑石在用于胶版印刷目的的涂料制剂中的使用在油墨擦拭可能成问题的情况下（例如如果颜料包含其他倾向于产生这类油墨擦拭问题的组分的条件下）最有用。

[0073] 因此，根据本发明的另一实施方案，颜料部分通常还包含（除了所选特定量的经有机表面处理 and / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料之外）60-98 干重量份选自如下的细粒颜料，优选由 60-98 干重量份选自如下的细粒颜料组成：碳酸盐、高岭土、塑料颜料、粘土、氧化钛、三羟基铝、石膏、硫酸钡、二氧化硅（优选无定形硅胶）。

[0074] 或者换句话说，这些组分构成颜料部分的余部，从而将经有机表面处理 and / 或浸渍的层状硅酸盐颜料补足至 100%（干重）。

[0075] 优选 100 干重量份的颜料部分包含如下组分、优选由如下组分组成：

[0076] 2-30、优选 3-15 干重量份经有机表面处理 and / 或浸渍的层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石颜料，

[0077] 1-20、优选 8-12 干重量份的细粒二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶，

[0078] 和 50-97 干重量份选自如下的细粒颜料：碳酸钙、氧化钛、高岭土、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡（和最后纸涂布颜料领域中常用的其他颜料）。

[0079] 因此，所述特定滑石颜料以 2-15 干重量份、优选 3-8 干重量份、最优选 4-7 干重量份的量存在于颜料部分中，另外的 1-20、优选 8-12 干重量份由细粒二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形二氧化硅给出，补足颜料部分至 100% 的余部由其他颜料如上面指定的颜料（碳酸盐、高岭土、粘土、塑料颜料、石膏、硫酸钡、或胶版印刷纸的涂料领域中已知的其他颜料、及其混合物）给出。

[0080] 具体而言，在存在细粒二氧化硅、尤其是存在无定形硅胶的情况下，涂料中提供高硬度的小颗粒，其中油墨擦拭可能成问题，所提出的滑石体系非常有效且产生高的油墨擦拭减少的效果，甚至在低百分数下，即如果以例如占整个颜料部分 3-8 干重量份存在也是如此。

[0081] 通常，这样的细粒二氧化硅的内部孔隙体积大于 0.2ml/g 、优选大于 0.5ml/g 、甚至更优选大于 1.0ml/g 和 / 或所述细粒二氧化硅的表面积 (BET) 大于 100、优选大于 250、甚至更优选至少为 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，其中优选所述表面积在 $200-1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内、优选在 $200-800\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。

[0082] 如前面已提到的，对于许多胶版印刷纸涂布应用来说，如果层状硅酸盐颜料为滑石颜料并以 3-8 干重量份、优选 4-7 干重量份存在于颜料部分中，并且颜料部分的余部由如本领域中熟知的其他颜料、具体而言如上面已讨论的颜料构成，则是有利的。

[0083] 一般而言，所提出的涂料制剂可应用于低、中或高亮度涂层应用。因此，最终涂布纸的 TAPPI 亮度值可在 80-90% 范围内（低亮度）、90-94% 范围内（中亮度）或大于 94%

(高亮度)。

[0084] 对于某些应用来说,如果预涂层(即紧接在面涂层之下并与面涂层接触的涂层)也具有特定的涂料制剂的话,则可以是有利的。例如就油墨固着性而言,如果预涂层包含二氧化硅、优选无定形二氧化硅、最优选硅胶颜料的话,则可以是有利的。这样的预涂层涂料制剂可由颜料部分和粘合剂部分组成,其中所述颜料部分由 75-98 干重量份的单一细粒颜料(优选碳酸钙颜料)或细粒颜料的混合物和 2-25 干重量份的细粒二氧化硅组成。所述细粒二氧化硅颜料可具有如面涂层的上下文中所给出的特征。

[0085] 如上面所讨论的,所述纸可优选在胶版印刷工艺中印刷,而不使用胶印粉末和/或在印刷后不进行辐照干燥和/或不使用罩印清漆。

[0086] 本发明还涉及如上所定义的经表面处理/浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选经相应处理的滑石颜料、最优选经有机硅烷处理和/或浸渍的滑石颜料在纸涂料制剂中用于减少和/或消除胶版印刷工艺中油墨擦拭的用途。本发明还涉及一种制备以得到如上给出的最终干重份的量包含这样的层状硅酸盐颜料的纸涂料制剂的方法。

[0087] 本发明的其他实施方案如下所述。

[0088] 1. 一种用于胶版印刷的涂布纸,所述涂布纸至少在一侧上包含面涂层,所述面涂层包含:

[0089] 颜料部分,100 干重量份的所述颜料部分包含 2-40 干重量份经有机表面处理和/或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料,

[0090] 2-20 干重量份粘合剂的粘合剂部分,

[0091] 和 0-8 干重量份的添加剂。

[0092] 2. 根据实施方案 1 的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料是经选自硅烷偶联剂、聚硅氧烷、多元醇、脂肪酸、脂肪酸胺、脂肪酸酰胺、聚醚多元醇、二醇、脂肪酸酯、烷基磺酸酯/盐、芳基磺酸酯/盐、蜡中原位生成的硬脂酸钙及其混合物的有机组分表面处理的和/或浸渍的。

[0093] 3. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料是经有机硅烷和/或有机硅氧烷组分表面处理的和/或浸渍的。

[0094] 4. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料为滑石颜料,优选真正的滑石含量高于 90 重量%、优选高于 95 重量%、最优选高于 98 重量%的高纯度滑石颜料。

[0095] 5. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料的莫氏硬度低于 2,优选莫氏硬度为 1。

[0096] 6. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料的中值粒径在 1-8 μm 范围内、优选在 2-4 μm 范围内,和/或其中所述层状硅酸盐颜料的粒径分布使得约至少 10%的颗粒大于 5 μm 、约至少 10%小于 1 μm 。

[0097] 7. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述层状硅酸盐颜料基本包覆、浸渍有有机硅烷和/或与其反应,其中优选所述有机硅烷选自:氨基烷基-有机硅烷、乙烯基-有机硅烷、仲氨基烷基-有机硅烷、硫烷基-有机硅烷、巯基烷基-有机硅烷、甲基丙烯酸酯烷基-有机硅烷、聚醚烷基-有机硅烷、环氧烷基-有机硅烷。

[0098] 8. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中所述经有机表面处理和/或浸渍的

层状硅酸盐颜料以 3-30、优选 4-20 干重量份、最优选 4-10 干重量份的量存在于所述颜料部分中。

[0099] 9. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度小于 50%、优选 TAPPI 75° 光泽度小于 40%、最优选 TAPPI 75° 光泽度小于 35% 的无光泽纸,所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料以 2-40 份、优选 3-30 份的量存在于所述颜料部分中。

[0100] 10. 根据实施方案 9 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

[0101] 2-40、优选 3-30、最优选 5-25 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石,

[0102] 1-20、优选 3-12 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶,最优选中值粒径在 1-10 μm 、优选 2-6 μm 范围内,

[0103] 和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、高岭土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡,其中优选该余部包含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-50 干重量份的三羟基铝,其中所述三羟基铝的中值粒径优选小于 1.5 μm 、更优选小于 1.0 μm 、最优选小于 0.8 μm 。

[0104] 11. 根据实施方案 9 或 10 的涂布纸,其中所述预期用作印刷基材的最终纸是经研光的或未经研光的。

[0105] 12. 根据实施方案 9-11 中的一项的涂布纸,其中所述涂料制剂基本无中值粒径大于或等于 1.5 μm 的粗颜料、特别是无粗碳酸钙颜料、最优选无粗研磨碳酸钙颜料。

[0106] 13. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度在 30-75% 范围内、优选 TAPPI 75° 光泽度在 40-60% 范围内的中光泽纸,所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料以 2-30 份、优选 4-20 份的量存在于所述颜料部分中。

[0107] 14. 根据实施方案 13 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

[0108] 2-30、优选 3-20 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石,

[0109] 0-20、优选 3-12 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶,最优选中值粒径在 1-6 μm 、优选 2-6 μm 范围内,

[0110] 和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部,所述细粒颜料余部选自:碳酸钙、高岭土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡,其中优选该余部包含 10-40 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 5-15 干重量份的塑料颜料和 / 或 10-30 干重量份的粘土和 / 或 20-40 干重量份的三羟基铝,其中所述三羟基铝的中值粒径优选小于 1.5 μm 、更优选在 0.5-0.8 μm 范围内。

[0111] 15. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸,其中对于 TAPPI 75° 光泽度高于或等于 60%、优选 TAPPI 75° 光泽度高于 75%、最优选 TAPPI 75° 光泽度高于 80% 的高光泽纸,所述经有机表面处理和 / 或浸渍的层状硅酸盐颜料以 2-20 份、优选 4-10 份的量存在于所述颜料部分中。

[0112] 16. 根据实施方案 15 的涂布纸,其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成:

成：

[0113] 2-20、优选 3-10 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石，

[0114] 0-20 干重量份的细粒无定形二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅，

[0115] 和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部，所述细粒颜料余部选自：碳酸钙、高岭土、氧化钛、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡，其中优选该余部包含 0-50、优选 5-50 干重量份的沉淀碳酸钙和 / 或 0-40 份的细研磨碳酸钙和 / 或 5-40 干重量份的三羟基铝，其中所述三羟基铝的中值粒径优选小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 、更优选在 $0.2-0.5\ \mu\text{m}$ 范围内。

[0116] 17. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸，其中 100 干重量份的所述颜料部分由所给定量的所述经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料和补足至 100 干重量份的细粒颜料余部组成，所述细粒颜料余部选自：氧化钛、碳酸钙、高岭土、塑料颜料、粘土、三羟基铝、石膏、硫酸钡、二氧化硅、优选无定形硅胶。

[0117] 18. 根据实施方案 17 的涂布纸，其中 100 干重量份的所述颜料部分由如下组分组成：

[0118] 2-30、优选 3-15 干重量份经有机表面处理和 / 或浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选硅烷化滑石颜料，

[0119] 1-20、优选 8-12 干重量份的细粒二氧化硅和 / 或沉淀二氧化硅、优选无定形硅胶，

[0120] 和 50-97 干重量份选自如下的细粒颜料：碳酸钙、氧化钛、高岭土、粘土、塑料颜料、三羟基铝、石膏、硫酸钡。

[0121] 19. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸，其中优选为无定形硅胶形式的细粒二氧化硅的内部孔隙体积大于 0.2ml/g 、优选大于 0.5ml/g 、甚至更优选大于 1.0ml/g ，和 / 或其中所述细粒二氧化硅的表面积大于 100、优选大于 250、甚至更优选为至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，其中优选表面积在 $200-1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内、优选在 $200-800\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，和 / 或其中所述细粒二氧化硅的中值粒径在 $0.1-7\ \mu\text{m}$ 范围内、优选小于 $5\ \mu\text{m}$ 或优选小于 $4.5\ \mu\text{m}$ 、甚至更优选在 $0.3-4.5\ \mu\text{m}$ 范围内。

[0122] 20. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸，其中所述层状硅酸盐颜料为滑石颜料，并以 3-30 干重量份范围内，优选 4-15、4-10 或 4-8 干重量份存在于所述颜料部分中。

[0123] 21. 根据前述实施方案中任一项的涂布纸，其中所述纸可在胶版印刷工艺中印刷，而不使用胶印粉末和 / 或在印刷后不进行辐照干燥和 / 或不使用罩印清漆。

[0124] 22. 经表面处理 / 浸渍的细粒层状硅酸盐颜料、优选经相应处理的滑石颜料、最优选经有机硅烷处理和 / 或有机浸渍的滑石颜料在纸涂料制剂中用于减少和 / 或消除胶版印刷工艺中油墨擦拭的用途。

[0125] 附图简述

[0126] 附图中示出了本发明的一些优选实施方案，其中：

[0127] 图 1 为涂布印刷纸张的截面示意图；

[0128] 图 2 为第二系列实验室试验纸的油墨耐擦性的图形比较。

[0129] 优选实施方案的详细描述

[0130] 参照附图，附图为了示意本发明的优选实施方案而非用于限制本发明，图 1 示出了涂布印刷纸张的示意图。涂布印刷纸张 4 在两侧上均涂布有层，其中这些层构成图像接

收涂层。在该特定情况下,提供了面涂层 3,其形成涂布印刷纸张的最外涂层。该面层 3 下提供了第二层 2。在某些情况下,该第二层下是另外的第三层(未示出),所述第三层可为适当的涂层但其也可为胶料层(sizing layer)。

[0131] 通常,这种类型的涂布印刷纸张的定量在 80-400g/m² 范围内、优选在 100-250g/m² 范围内。面层的涂层总干重例如在 3-25g/m² 范围内、优选在 4-15g/m² 范围内、最优选约 6-12g/m²。第二层的涂层总干重可在相同范围内或更少。图像接收涂层可仅在一侧上提供或如图 1 中所示在两面上均提供。

[0132] 本文件的主要目标是提供适于单张给纸胶版印刷纸或滚轮胶版印刷纸与标准油墨的组合的低油墨擦拭、优选快速油墨干燥应用的涂布印刷纸。中试试验涂布纸和工厂试验纸在工业单张给纸印刷机上印刷并进行油墨擦拭试验。本发明也开发了具有高亮度、良好的油墨耐擦性、低纸光泽度(在无光泽纸情况下)、良好的耐磨光性、良好的油墨固着时间、良好的墨膜连续性且无印刷缺陷如背面剥离墨斑、中间调墨斑(丝网墨斑)或拉毛的无光泽(以及中光泽和高光泽)涂料制剂,其印刷可优选不(或减少)使用胶印粉末或罩印清漆。优选的实施方案组合地使用非常规的软且细的颜料和较常规的纸颜料以使无光泽涂布纸获得大大改进的油墨耐擦性能。

[0133] 湿墨耐擦试验(油墨擦拭试验):

[0134] 术语“擦拭”如上所述指当纸经受剪切作用时油墨从一张纸(供体)擦到另一张纸(受体)上;替代术语为“油墨擦拭”或“油墨摩擦”。擦掉的油墨在受体纸张上的外观从质量上来说是无法接受的。这样就可理解由油墨擦拭带来的墨印。这样的墨印可因不同的原因产生,所述原因可用不同的试验来量化:*如果油墨尚未完全干燥→见湿墨耐擦试验;*如果油墨已完全干燥→见油墨耐擦试验。湿墨耐擦试验(其为可变换性试验)将在这里详细描述。油墨耐擦试验的原理与湿墨耐擦试验相同,只是在油墨已干 48 小时后进行。

[0135] 范围:该方法描述印刷后但完全干燥前若干时间间隔下纸和板的耐擦性评价。参考标准/相关国际标准:GTM 1001:取样;GTM 1002:标准调节气氛;ESTM 2300:Prüfbau 印刷设备描述和程序。相关试验方法描述:Prüfbau 手册。

[0136] 定义:

[0137] • 油墨摩擦:当经受机械应力如剪切或磨损时,油墨层可损坏并在印刷产品上导致印迹,即便其已完全干燥。

[0138] • 化学干燥:在单张给纸胶版印刷中,墨膜经由聚合反应硬化。

[0139] • 湿墨摩擦值:在湿墨耐擦试验过程中在印刷后的给定时间下印在相对的纸上的油墨的量的量度。

[0140] 原理:试件用工业油墨在 Prüfbau 印刷设备上印刷。在若干时间间隔后贴着空白纸(相同的纸)将部分印刷试件摩擦 5 次。评价印痕的损坏和空白纸上印迹的出现并对时间作图。使用印刷油墨 Tempo Max black(SICPA, CH)。

[0141] 实验室程序:1. 调节印刷压力至 800N,2. 以 0.01g 的误差称量油墨并将该油墨量施加到 Prüfbau 印刷设备的油墨部件上,3. 用 30s 的时间分配油墨(为易于操控,油墨分配时间可增长至 60s),4. 将试件固定在短样品支承物上,5. 将铝制 Prüfbau 卷筒放在油墨部件上并用 30s 的时间吸收油墨,6. 称量吸墨卷筒的重量(m_1),7. 将吸了墨的铝制 Prüfbau 卷筒放在印刷装置上,8. 将样品板贴着吸了墨的铝制卷筒放置,以 0.5m/s 的速度印刷试件,

9. 记下样品开始印刷的时间, 10. 印刷后再次称量吸墨卷筒的重量 (m_2) 并确定油墨转移量 I_t , 单位为 g (注意: 油墨转移量 I_t 由 $I_t = m_1 - m_2$ 给出, 其中 m_1 为印刷前吸墨卷筒的重量, m_2 为印刷后同一卷筒的重量), 11. 调节 Prüfbau 油墨耐擦试验仪上的摩擦数至 5, 12. 用 Prüfbau 冲切机在印刷带中切下圆形件, 13. 将试件贴在一个 Prüfbau 试件支承物上并在纸支承物上固定同一纸的空白条, 14. 在印刷后预定的时间间隔后将空白纸和经印刷的圆形件面对面地置于 Prüfbau 设备上并开始摩擦 (五次), 15. 对于所定的所有印刷后时间间隔重新开始操作, 然后评价纸的干燥与空白纸上印迹的密度 / 印刷纸的损坏的关系。

[0142] 下表提供了为印刷所称取的油墨的量及在印刷后可进行油墨耐擦试验的时间的实例:

[0143]	级别	油墨量	摩擦时间 (分钟)
[0144]	光泽	0.30g	15/30/60/120/480
[0145]	丝光 / 无光泽	0.30g	30/60/240/360/480

[0146] 结果评价: 同时既测量和视觉评价结果。视觉评价: 将所有受试空白样品按印在空白纸上的油墨的量从最好到最差排序。测定: 用 ColourTouch 设备测定空白样品的色谱 (排除 UV 光源)。测定未经试验的白纸的色谱。受试样品的色谱在特定波长处具有吸收峰, 该吸收峰是所用油墨典型的吸收峰 (这是油墨的颜色)。受试样品与未经试验的白色样品之间在该波长下的反射系数的差异为油墨摩擦的指示。使用 SICPA TempoMax Black, 峰值波长为 575nm, 油墨摩擦 = $(R_{\text{样品}} - R_{\text{空白}})_{575\text{nm}}$ 。

[0147] 实验室实验 (第一部分):

[0148] 表 1 示出了用于后续分析的不同试验纸。用实验室涂布机 (Bird 涂抹器) 涂布如表 1 中所给制剂的面涂层制备八种不同的纸。涂料制剂的固含量调节至 62%。涂料施加到标准的预涂布不含磨木浆的纸上, 所述纸具有中间涂层, 该中间涂层与下面相应部分 (表 3) 更详细地给出的工厂试验中明确描述的那些相同。

[0149]

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8
	1	2	3	4	5	6	7	8
颜料								
HC 90 GU	75	65	68	71	73	51	71	68
SC HG GU						20		
Miragloss 90	15	15	15	15	15	15	15	15
Syloid C803	10	10	10	10	10	10	10	10
标准滑石	0	10	7	4	2	4		
Mistrobond C							4	7
粘合剂								
Acronal	9	9	9	9	9	9	9	9
Basonal	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
水	121.8	110.3	117.1	120.6	122.9	118	131.3	135.9
INK RUB LAB TS 1	2.71	2.53	3.01	2.86	2.94	3.06	2.41	2.17

INK RUB LAB TS 2	6.22	5.54	5.85	5.85	6.16	7.81	2.82	2.67
------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

[0150] 表 1 :第一系列实验室试验纸的制剂和结果。

[0151] 组分 :

[0152] HC 90 GU :研磨碳酸钙颜料“HYDROCARB HC 90GU”,可从瑞士 OMYA 获得,中值粒径在 0.7-0.8 微米范围内,粒径分布使得约 90%的颗粒小于 2 微米、约 66%的颗粒小于 1 微米。

[0153] SC HG GU :研磨碳酸钙颜料“SETACARB HG GU”,可从瑞士 OMYA 获得,中值粒径在 0.4-0.6 微米范围内,粒径分布使得约 98%的颗粒小于 2 微米、约 90%的颗粒小于 1 微米。

[0154] Miragloss 90 :细粒高岭土颜料,可从德国 BASF 获得,Sedigraph 粒径为约 92%小于 1 微米。

[0155] Syloid C803 :无定形硅胶,可从德国 Grace Davidson 获得,总空隙体积为 2.0ml/g,平均粒径为 3.7 微米,表面积 (BET) 在 300-330m²/g 范围内,带阴离子表面电荷。

[0156] 标准滑石 :取可在市场上以商品名 Finntalc C10 从芬兰 Mondo Minerals OY 获得的标准滑石,粒径分布使得约 96%的颗粒小于 10 微米、约 82%的颗粒小于 5 微米、约 46%的颗粒小于 2 微米。

[0157] Mistrobond :经表面处理的微晶滑石,可从法国 Talc de Luzenac (Rio Tinto Group) 以商品名 Mistrobond C 或几乎等同的 MistrobondR10C 获得,中值粒径为约 2.9 微米,粒径分布使得约 95%的颗粒小于 11 微米,表面积 (BET) 为 11m²/g。其包含超过 98%的纯滑石 (余部为例如约 0.5%的绿泥石和 1%的白云石),莫氏硬度为 1。表面处理包括有机官能硅烷组分 (所谓的偶联剂),所述有机官能硅烷组分包含伯氨基-烷基官能团。

[0158] Acronal :粘合剂,呈基于苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物的水分散体形式,可从德国 BASF 获得。

[0159] Basonal :根据多单体构思基于单体丙烯腈、丁二烯、丙烯酸丁酯和苯乙烯的粘合剂,可从德国 BASF 获得。

[0160] 添加剂 :根据需要添加若干添加剂,在聚乙烯醇 (PVAL) 特定情况下,如本领域技术人员熟知的分散助剂、增白剂、增稠剂、消泡剂等。

[0161] 进行两个不同的干墨耐擦性测定,第一个命名为“INK RUB LAB TS1”,表示在用可从法国 SICPA 获得的商品黑色油墨 Tempo Max 印刷纸张后在顶面上测定,第二个命名为“INK RUB LAB TS 2”,表示在用可从德国 Epple 获得的商品油墨 Cyan **Öko** plus 230ink 印刷纸张后在顶面上的相似测定。已知后一油墨非常更倾向于造成油墨擦拭问题。

[0162] 从表 1 中汇总的结果可见,经表面处理的滑石 Mistrobond 即便以占颜料部分的 4 或 7 干重量份的较小量加入时 (见试验 7 和 8) 也确实能令人印象深刻地减小油墨摩擦值,甚至对于要求更高的第二种油墨体系也如此。标准滑石的使用即便在高的量下也不能有效达到与新提出的体系可能达到的一样低的油墨摩擦值。

[0163] 实验室实验 (第二部分) :

[0164] 表 2 示出了用于验证新的油墨擦拭减少构思的另一系列试验纸。用实验室涂布机 (Bird 涂抹器) 涂布如表 2 中所给制剂的面涂层制备三种不同的纸。涂料制剂的固含量调节至 64%, pH 调节至 8.4。涂料施加到标准的预涂布不含磨木浆的纸上,所述纸具有中间涂层,该中间涂层与下面相应部分 (表 3) 更详细地给出的工厂试验中明确描述的那些相

同。

[0165]

实验编号	7	11	12
颜料			
HC 95 ME	75	75	75
HC V40 ME	10	15	
Hydragloss 90	5		10
Syloid 72	10	10	10
Mistrobond C			5
粘合剂			
Acronal	10	10	10
Litex	1	1	1
添加剂	1.6	1.6	1.6
水	130	136.4	138.5
Ink rub Lab	2.28	2.21	1.94

[0166] 表 2 :第二系列实验室试验纸的制剂和结果。

[0167] 组分 :

[0168] HC 95 ME :研磨碳酸钙颜料“HYDROCARB HC 95 ME”,可从瑞士 OMYA 获得,中值粒径在 0.5-0.6 微米范围内,粒径分布使得约 95%的颗粒小于 2 微米、约 78%的颗粒小于 1 微米。

[0169] HC V40 ME :特殊复合结构的碳酸钙/滑石颜料浆料HydrocarbVP-ME V40 T 60%,可从瑞士 OMYA 获得,如在 WO 99/52984 中概述的,其中值粒径在 0.7-0.8 微米范围内,粒径分布使得约 84%的颗粒小于 2 微米、约 62%的颗粒小于 1 微米。

[0170] Hydragloss 90 :细粒高岭土颜料,可从瑞士 OMYA 获得, Sedigraph 粒径为约 97% 小于 1 微米。

[0171] Syloid 72 :无定形硅胶,可从德国 Grace Davidson 获得,总空隙体积为 1.1ml/g,平均粒径为 5.0 微米,表面积 (BET) 在 345-370m²/g 范围内,带阴离子表面电荷。

[0172] Litex :粘合剂,为羧化苯乙烯-丁二烯共聚物的水分散体,可从例如德国 Polymer Latex GmbH 获得。

[0173] 添加剂 :如先前在表 1 处所提及的加入若干常规添加剂。

[0174] 这里同样对第一类型的油墨 (黑色 Tempo Max, 法国 Sicpa) 测定干墨耐擦性。结果在图 2 中以图形示出。可以清楚地看出,没有哪种颜料部分组成能如所提出的经表面处理的滑石那样有效地减少油墨擦拭。实际上,使用所提出的涂料制剂可明显减少 (减至平常量的一半) 或甚至完全消除胶印粉末 / 罩印清漆的使用而无任何不可接受的油墨擦拭问题。加入所提出的经表面处理的滑石后,纸的其余性质没有可测量程度的改变,这使其成为在有油墨擦拭问题的情况下理想的添加物,这是因为其添加不需要因该特殊滑石所引入的附带效应而进一步改变涂料制剂的其余部分。

[0175] 工厂试验 :

[0176] 表 3 示出了为验证目的在工厂中纸涂布机上制成的试验纸。用如表 3 中所给出制

剂制备两种不同的纸。涂料制剂的固含量调节至 64%，pH 调节至 8.4。

[0177]

		工厂试验3		115g/135g	工厂试验10		115g
		Pre	Mid	Top	胶料层	Mid	Top
	%						
颜料							
HC 60 BG	76	100	25			25	
Mistrobond	99						5
HC 90 GU	76.5		35	75		35	40
Setacarb HG	75		40			40	30
Miragloss	70			15			15
Syloid C803	99			10			
Syloid 72	99						10
粘合剂							
Basonal	50	7	10	2		9	1
Acronal	50			9			8.5
添加剂							
		13	0.6	1.3		0.6	1
干固体%							
		60	68.5	62		69	65
涂布量(gsm/面)							
		5	12	12		13	12

[0178] 表 3:工厂试验纸的制剂和结果 (Pre:预涂层制剂,中间层下;Mid:中间层制剂;Top:面层制剂)

[0179] 确实,在工厂试验中使用所提出的涂料制剂可明显减少(减至平常量的一半)或甚至完全消除胶印粉末/罩印清漆的使用而在工业印刷试验中无任何不可接受的油墨擦拭问题。加入占颜料部分 5 份的所提出的经表面处理的滑石后,纸的其余常规性质同样没有可测量程度的改变,这使其成为有油墨擦拭问题的情况下理想的添加物,因为其添加不需要因该特殊滑石所引入的附带效应而进一步改变涂料制剂的其余部分。

[0180] 其他实验:

[0181] 其他试验使用如下表 4 中的稍微不同的颜料部分组合物:

[0182]

实验	A	B	C
颜料			
三羟基铝	35	45	42
未经处理的滑石	25		
Polybloc	20	30	32
PCC	20	20	22
Silcron		5	4
性质			
TAPPI 75° 光泽度	23	12	15
亮度	96	96	96
Ink rub lab	1.4	1.8	2.0

[0183] 表 4:具有标准中间层的三种其他试验纸的制剂和结果

[0184] 三羟基铝：可从 Almatis(德国)获得的 Hydral Coat 5(A) 或 7(B, C)。Hydral Coat 5 为完全分散的 0.5 微米颗粒产品,可以以浆料和干产品形式获得。Hydral Coat 7 为 0.7 微米的产品,可以浆料和干产品形式获得。其均为白色的三羟基铝 $Al(OH)_3$ (或 ATH)。具体而言,其为特殊沉淀的高纯度白色三羟基铝粉, Z 百分比亮度值为 99+。

[0185] 未经处理的滑石：使用可从 Speciality Minerals Inc(美国)获得的 Flextalco 610。其为未经处理的滑石颜料,中值粒径约为 $1\mu m$ 。

[0186] Polybloc：经表面处理(硅烷化)的滑石颜料,中值粒径为 $2.3\mu m$, 可从 Speciality Minerals Inc(美国)获得,约 10%的颗粒大于 $6\mu m$ 、10%小于 $1\mu m$ 。最大粒径为约 $15\mu m$ 。TAPPI 亮度为约 89%。

[0187] PCC：沉淀碳酸钙颜料,具体而言使用如可从 Speciality Minerals Inc(美国)获得的产品 Albaglos S。该颜料的中值粒径为 $0.6\mu m$,表面积(BET)为 $9m^2/g$ 。

[0188] Silcron：使用来自 International Speciality Products(美国)的产品 Silcron G650。其为无定形硅胶,中值粒径为 $4.3\mu m$,孔隙体积为 $1.2ml/g$,表面积(BET)为 $290m^2/g$ 。

[0189] 所有情况下结果均良好,而 B 和 C 中耐磨光性和背面剥离墨斑均有改进。从表 3 中给出的值可以看出,涂料 A-C 的油墨耐擦性优异。

[0190] 通过使用无定形二氧化硅(3-10 份)、硅烷化滑石(15-40 份)、PCC(10-40 份)和 ATH(10-50 份),通常可获得良好的平衡以获得低油墨擦拭、高亮度、低的纸光泽度、良好的墨膜连续性、良好的耐磨光性和良好的油墨固着时间。为获得最低的纸光泽度、最低的微观光泽度和最好的油墨光泽斑,纸应不经研光。

[0191] 如上面所给出的,所述软/细颜料技术也可应用于中光泽和高光泽级别的纸以大大改进油墨耐擦性。一个重要方面是组合硅烷化滑石与更细的软颜料而避免中等到粗的研磨碳酸盐(中值粒径在大于或等于 $1-1.5\mu m$ 的范围内)。其实例为：

[0192] 1. 中光泽级别可使用硅烷化滑石(5-20 份)、粘土(10-30 份)、0.5-0.8 微米 ATH(20-40 份)和 PCC(10-40 份)。

[0193] 2. 高光泽级别可使用硅烷化滑石(5-10 份)、粘土(10-50 份)、0.2-0.5 微米 ATH(0-40 份)、PCC(0-50 份)和非常细的研磨碳酸盐(0-40 份,中值粒径在低于或等于 $0.5-0.8\mu m$ 的范围内)。

[0194] 附图标记列表

[0195] 1 基材；

[0196] 2 第二层；

[0197] 3 面层；

[0198] 4 涂布印刷纸张。

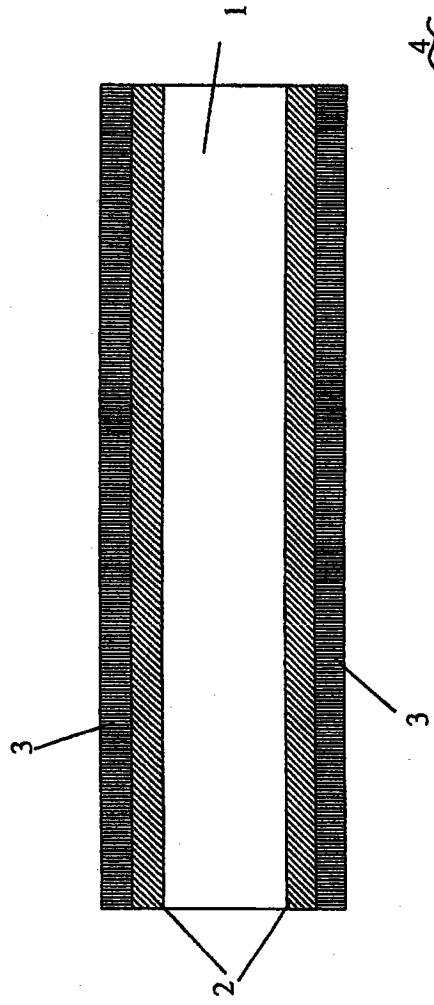


图 1

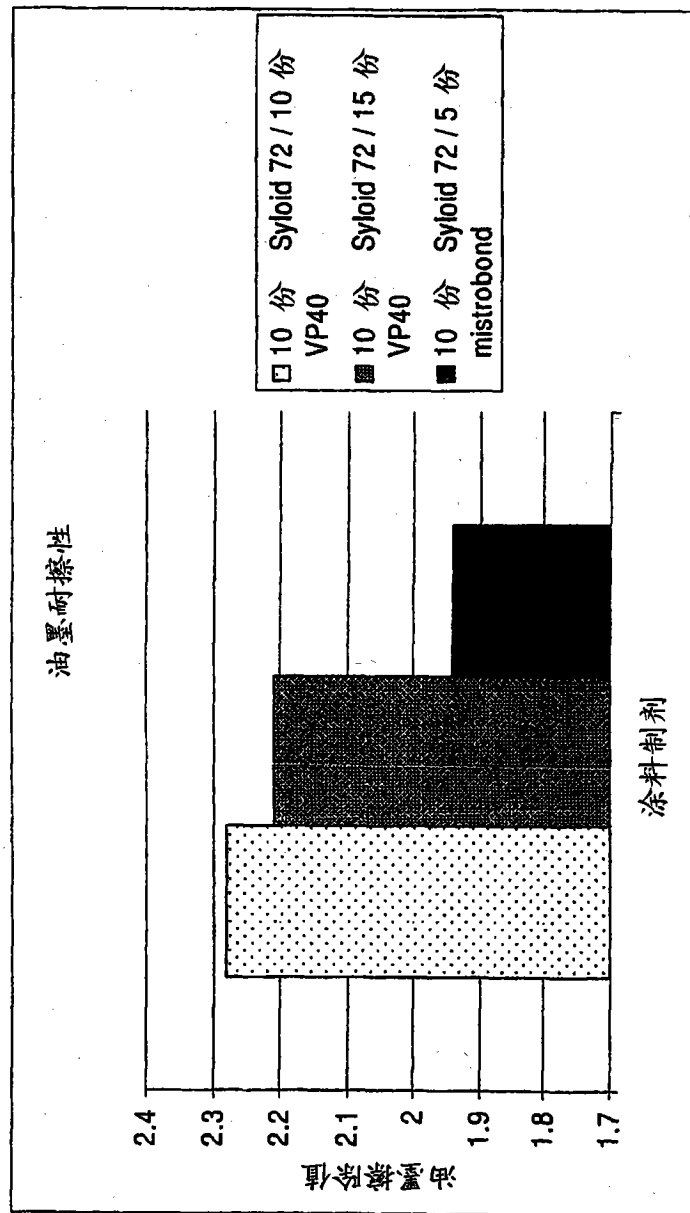


图 2