

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B41M 5/00

C08K 5/00

C08K 5/435

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197779.5

[45]授权公告日 2002年4月24日

[11]授权公告号 CN 1083347C

[22]申请日 1996.9.12 [24]颁证日 2002.4.24

[21]申请号 96197779.5

[30]优先权

[32]1995.10.26 [33]US [31]08/548,438

[86]国际申请 PCT/US96/14634 1996.9.12

[87]国际公布 WO97/15456 英 1997.5.1

[85]进入国家阶段日期 1998.4.22

[73]专利权人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 M·伊克巴尔 A·J·帕福

D·J·威廉斯 O·法鲁克

D·W·特威坦恩

[56]参考文献

US5084340 1992.1.28 B41M5/00

US5429860 1995.6.4 B32B3/00

审查员 俞翰政

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

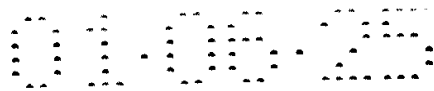
权利要求书2页 说明书18页 附图页数0页

[54]发明名称 用于喷墨记录片的组合物

[57]摘要

一种适用于涂覆到喷墨记录片上的未交联的组合物包含 a) 至少一种非离子型碳氟化合物表面活性剂, b) 至少一种链烷醇胺金属螯合物, 其中所述金属选自钛、锆和铝, 和 c) 至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的聚合物, 这种组合物在至少约90℃的温度下是可交联的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种适用作喷墨记录介质的未交联组合物，按重量计，它包含：
- 5 a) 0.05—6% 至少一种选自线性全氟化聚乙氧基化醇类，氟化烷基聚氧乙烯醇类和氟化烷基烷氧基化物类的非离子型碳氟化合物表面活性剂，
- b) 5—80% 至少一种选自钛酸盐链烷醇胺类，钛酸盐丙酮化物类，铝链烷醇胺类和锆链烷醇胺类的金属螯合物，和
- c) 14—94% 至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的纤维素聚合物，
- 10 这种组合物在至少 90°C 的温度下是可交联的。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的氧化纤维素选自羟丙基甲基纤维素和羟丙基乙基纤维素。
3. 一种喷墨记录片，它包含具有两个主要表面的透明基片，至少一个主要表面涂覆有如权利要求 1 或 2 所述的组合物，所述组合物在加热下在所述基片上
- 15 发生交联。
4. 一种喷墨记录片，它包含两层型的可成象的涂层体系，该体系包含：
- a) 包含至少一种可交联的聚合物组分的厚的吸收性底层，和
- b) 包含如权利要求 1 或 2 所述组合物的光学透明的薄的顶层，所述顶层在所述基片上经加热发生交联。
- 20 5. 如权利要求 4 所述的喷墨记录片，其中所述厚的吸收性底层包含：
- a) 至少一种可交联的聚合物组分；
- b) 至少一种包含吸水性聚合物的吸收液体的组分，和
- c) 0—5% 的交联剂。
6. 如权利要求 5 所述的喷墨记录片，其中所述吸收液体的组分包含选自聚
- 25 乙烯醇，乙烯醇和乙酸乙烯酯的共聚物，聚乙烯醇缩甲醛，聚乙烯醇缩丁醛，明胶，羧甲基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟乙基淀粉，聚乙基噁唑啉，聚环氧乙烷，聚乙二醇和聚环氧丙烷的聚合物。
7. 如权利要求 6 所述的喷墨记录片，其中所述吸收液体的聚合物组分包含聚乙基吡咯烷酮。
- 30 8. 如权利要求 5 所述的喷墨记录片，其中所述交联剂是选自三(β-(N-吡丙啉基)丙酸)酯，季戊四醇三(β-(N-吡丙啉基)丙酸)酯，和三羟甲基丙烷三(β-(N-甲基吡丙啉基)丙酸)酯的多官能氮丙啉。

9. 如权利要求 3-5 中任一项权利要求所述的喷墨记录片，其中所述的基片是透明的。

10. 如权利要求 3-5 中任一项权利要求所述的喷墨记录片，其中所述的基片是不透明的。

说明书

用于喷墨记录片的组合物

本发明的领域

5 本发明涉及一种适用作喷墨记录介质的未交联组合物，和用这种组合物涂覆并随后交联的聚合物记录片，这种片适用于喷墨印刷机的成象步骤中(imaging)。

已有技术的描述

10 诸如喷墨印刷机和描笔式绘图机(pen plotters)之类的成象装置是已有的用于印刷包括标签和多色图表在内的各种信息的方法。这种信息的呈现需要接受油墨的可成象的接受体，尤其是用作工艺图的表层和高架投影的幻灯片的透明接受体。用喷墨印刷机或描笔式绘图机进行成象包括将油墨沉积在这些透明接受体的表面。这些成象装置通常使用能持续暴露在空气中很长时间而不致完全干燥的油墨。由于希望这些接受体的表面在成象后不久，甚至在吸收大量的液体之后是干的并且摸上去不发粘，因而希望用于成象的透明材料能吸收大量的液体，而同时保持一定的耐用和透明程度。

用喷墨印刷机形成图象会在成象的区域上留下大量的溶剂，通常是乙二醇和水的混合物。当染料被溶剂带走时，这种溶剂扩散到未成象的区域中时就导致图象的“渗色”。

20 美国专利 5,141,797 披露了包含水溶性聚合物粘合剂、钛螯合交联剂和高吸收能力的无机填料(如二氧化硅)的不透明喷墨记录片。填料与聚合物粘合剂之比为 2: 1-7: 1。纸基片是较好的。只披露了单层涂层。

在美国专利 5,134,198 中披露的吸收液体的材料描述了一种改进干燥和降低干燥时间的方法。这些材料包含能形成用于吸收液体的半贯通聚合物网的连续基体的交联聚合物组合物。这些网是聚合物的共混物，其中至少一种聚合物组分在混合后是交联的以形成遍布材料整体的连续网，并且通过该网使未交联的聚合物组分相互缠绕，以至于形成宏观上均匀的组合物。这种组合物可用于制造不具有上述材料的缺点的耐用、吸收油墨、透明的绘图材料。

30 WO 8806532 披露了一种记录幻灯片和包含水的制造方法。用羟乙基纤维素聚合物或聚合物混合物来涂覆该幻灯片。涂覆的溶液也可以包含表面活性剂以改进对表面的流平性和粘合性，和水合氧化铝以使表面具有笔形齿(pencil tooth)。

美国专利 5,277,965 披露了一种包含基片的记录介质，所述基片包含在其一

个表面上的接受油墨的层，在其另一个表面上的吸热层和涂覆在吸热层表面上的防卷层。适用于接受油墨的层的材料可以包括亲水材料例如聚环氧乙烷与下述物质中的一种的二元共混物：羟丙基甲基纤维素(Methocel)，羟乙基纤维素；水溶性乙基羟乙基纤维素，羟丁基甲基纤维素，羟丙基纤维素，甲基纤维素，羟乙基甲基纤维素；乙烯基甲基醚/马来酸共聚物；丙烯酰胺/丙烯酸共聚物；羧甲基羟乙基纤维素的盐；乙酸纤维素；邻苯二甲酸氢乙酸纤维素酯(cellulose acetate hydrogen phthalate)，邻苯二甲酸羟丙基甲基纤维素酯(hydroxypropyl methyl cellulose phthalate)；硫酸纤维素；PVA；PVP；乙烯基醇/乙酸乙烯酯共聚物等。

5 美国专利 5,068,140 披露了一种由支承基片和在其下的一层或多层防卷涂层组成的幻灯片。在一个具体的实例中，幻灯片由包含两层的防卷涂层组成。一个实例中的接受油墨层由聚(环氧乙烷)的共混物，聚(环氧乙烷)与诸如羧甲基纤维素钠，羟甲基纤维素之类的纤维素和选自下述的一个组分的混合物，(1)乙烯基甲基醚/马来酸共聚物；(2)羟丙基纤维素；(3)丙烯酰胺/丙烯酸共聚物；(4)羧甲基羟乙基纤维素钠；(5)羟乙基纤维素；(6)水溶性乙基羟乙基纤维素；(7)硫酸纤维素；(8) 15 聚(乙烯基醇)；(9)聚乙烯基吡咯烷酮；(10)聚(丙烯酰氨基 2-甲基丙磺酸)；(11)聚(二亚乙基三胺-共-己二酸)；(12)季铵化的聚(咪唑啉)；(13)聚(N，N-甲基-3-S-乙烯氯化哌啶鎓(piperidinium))；(14)表氯醇改性的聚(吡丙啶)；(15)乙氧基化的聚(吡丙啶)；聚(α -甲基苯乙烯)与含氯化物的组分的共混物所组成。

20 美国专利 4,554,181 披露了一种含涂覆在基片上的一单层的用于喷墨印刷的记录片。可以涂在纸张或膜基片上的涂层包含两种主要成分，即媒染剂和水溶性多价金属盐。媒染剂是一种用于与染料分子上的酸基反应的阳离子型聚合物材料。水溶性多价金属盐可来自很宽选择范围内的金属，如那些元素周期表第 II 族，第 III 族的金属和过渡金属。所述及的具体的盐包括甲酸钙，水合氯化铝和某些铅盐。未披露两层体系。

25 美国专利 4,141,797 披露了含交联粘合剂的喷墨纸和不透明片。不透明性是通过使用造纸材料并在涂层中包括无机填料而获得的。也披露了一种钛螯合交联剂。具体述及了 Tyzor® TE。其它三个专利披露了将钛化合物作为交联剂的一般使用，即美国专利 4,609,479，3,682,688 和 4,690,479。披露了包括明胶材料在内的粘合剂聚合物作为媒染剂的使用。

30 美国专利 4,781,985 披露了一种包含一层涂在其上的涂层的膜载体，这种涂层包含离子型碳氟表面活性剂的两种可能通常结构中的一种结构。这两种通常结构中的一种结构的特征在于带有含硫醚键的侧链的季铵化合物；另一种通常结构

则包含元素磷。该专利披露了其它含氟化合物表面活性剂无产生这两种结构的优点。未披露两层涂层体系。

5 美国专利 5,429,860 披露了一种油墨/介质混合物，其目的是为了通过将油墨设计成与膜相匹配而获得优异的最终复制件，反之亦然。外部能量源在油墨与介质相接触之后被用于使其固定的步骤中。披露了至少一种多价金属盐， Tyzor® 131，作为一般的有机钛酸盐。

10 美国专利 5,045,864 和 5,084,340 披露了包含接受油墨层，含氟化合物表面活性剂和惰性颗粒的单层图象记录元件，所述接受油墨层包含 50-80 % 的特种聚酯颗粒材料，即聚(间苯二甲酸氧代二亚乙酯-共-钠代磺基苯二羧酸-共-环亚己基二亚甲酯)， 15-50 % 的乙烯基吡咯烷酮和少量的短链烯化氧均聚物或共聚物，一种含氟表面活性剂以及惰性粒子。

目前本发明的发明人发现包含单层或厚的吸收性底层和任选的含某些非离子型表面活性剂和金属螯合物的透明薄的顶层的喷墨膜能提供不发粘、持久并且基本上不渗色的高密度图象。

15

本发明的概述

本发明提供一种适用在喷墨记录片上的组合物，喷墨记录片包含涂覆在其至少一个主要表面上的所述组合物，并且喷墨记录片具有两层涂层结构。

本发明的组合物包含：

20

- a)至少一种非离子型碳氟表面活性剂，
- b)至少一种金属螯合物，其中所述金属选自钛、锆和铝，
- c)至少一种选自氧化纤维素(hydroxycellulose)和取代的氧化纤维素聚合物的聚合物，

这种组合物在至少约 90 °C 的温度下是可交联的。

25

本发明的喷墨记录片包含具有两个主要表面的基片，其至少一个主要表面被一种组合物所涂覆，该组合物包含一种非离子型碳氟表面活性剂，至少一种选自钛、锆和铝金属螯合物的金属螯合物，和至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的聚合物，所述组合物在所述基片上发生交联。

30 本发明较好的喷墨记录片包括含两层型的可成象的涂层的喷墨记录片，所述两层型的可成象的涂层包含：

- a)包含至少一种可交联聚合物组分的厚的吸收性底层，和
- b)包含至少一种非离子型碳氟表面活性剂和至少一种金属螯合物(其中所述

金属选自钛、铝和锆)的光学透明、薄的顶层,所述顶层在所述基片上经加热发生交联。

较好的两层型的涂层包含:

a)厚的吸收性底层,它包含:

- 5
- i)至少一种可交联的聚合物组分,
 - ii)至少一种包含吸水性聚合物的吸收液体的组分,和
 - iii)0-5 % 的交联剂,

b)光学透明的薄的顶层,它包含:

- 10
- i)0.05 % -6 % 至少一种非离子型碳氟表面活性剂,
 - ii)14 % -94 % 氧化纤维素或取代的氧化纤维素聚合物,
 - iii)5 % -80 % 链烷醇胺金属螯合物。

下述术语具有本文所用的下述这些含义:

1. 术语“半贯通网”是指均匀交联的聚合物与线性未交联的聚合物的缠结。
2. 术语“SIPN”是指半贯通网。
15 3. 术语“媒染剂”是指这样一种化合物,当它存在于组合物中时与染料反应以防止扩散遍布至组合物。

4. 术语“可交联的”是指能与其本身形成共价或强的离子键或能与为此目的而加入的不同的试剂形成共价或强的离子键。

20 5. 术语“亲水的”用于描述或是其表面可被水所润湿或是材料的大部分体积能吸收大量水分的通常能接受水分的材料。显示出表面可被水润湿的材料含有亲水表面。若每摩尔单体单元的吸水量至少为1摩尔水的话,则该单体单元被称为亲水单元。

6. 术语“疏水”是指含有不易被水润湿的表面的材料。当其本身聚合时若形成只能吸收少量水分的不溶于水的聚合物的话,则该单体单元被称为疏水的。

25 7. 术语“螯合物”是指一种配位化合物,其中中心金属离子通过配位键连接到两个或多个非金属的配位体上,该非金属的配位体与金属离子形成杂环,其中金属离子是每个环的一部分。

8. 术语“表面活性剂”是指能降低表面张力,从而增强表面润湿性的化合物。

9. 术语“光学透明的”是指大部分光线都能通过,没有散射。

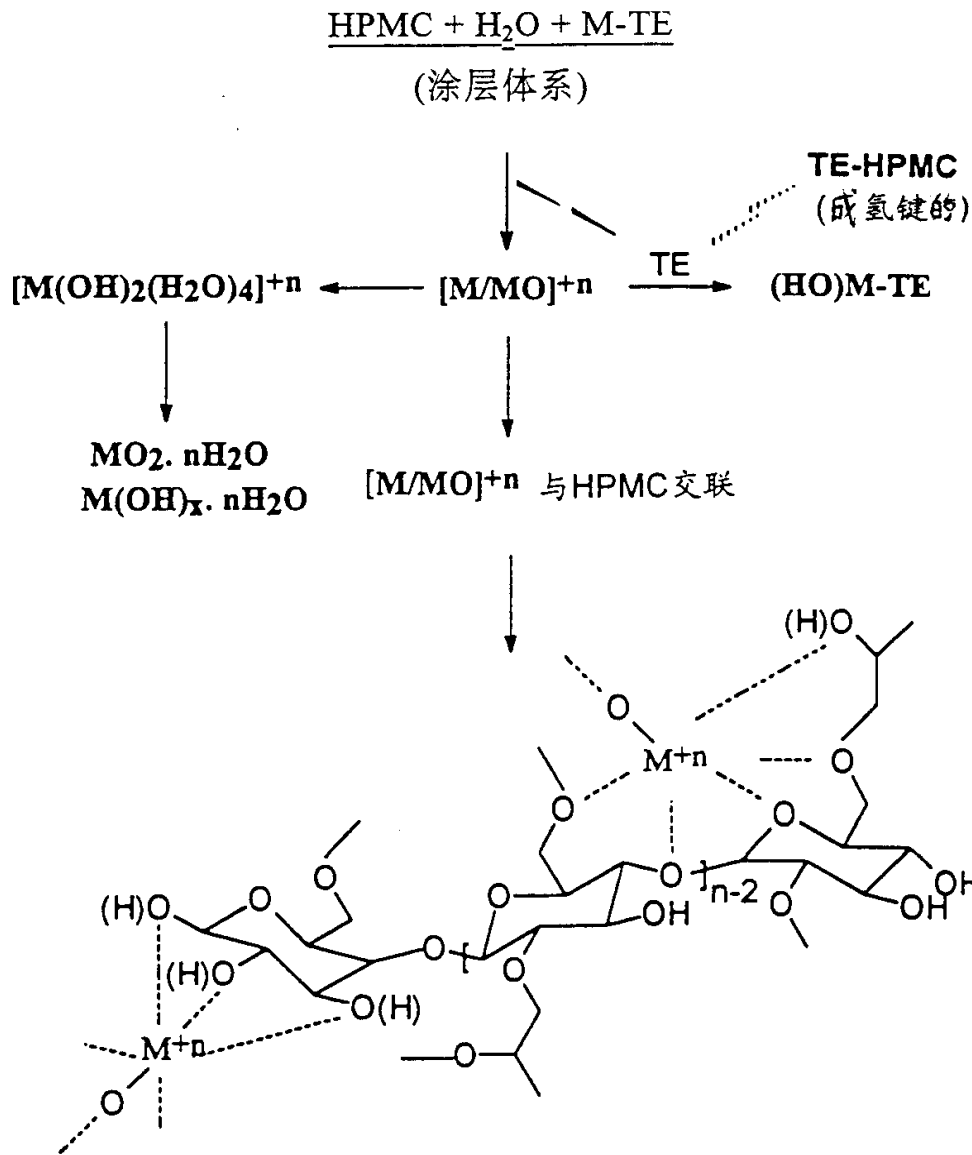
30 除非另有特别说明,本文中所有的份数、百分数和比率都按重量计。

本发明的详细描述

本发明的组合物适用于涂覆到喷墨记录片上。这种组合物在加热下是可交联的，它包含至少一种铝、锆或钛的金属螯合物，至少一种非离子型碳氟表面活性剂，和至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的纤维素材料，这种组合物在至少约 90 °C 的温度时是可交联的。

5 有用的金属螯合物包括钛酸盐螯合物、锆酸盐螯合物和铝螯合物。这种螯合物与可交联的材料混合时一般不会立即发生水解，但会保持不反应，除非升高温度使之活化，使螯合物的结构开始破坏。所需的精确温度将取决于与螯合物相混和的其它组分的活性，以及金属螯合物上的官能团。有用的官能团包括酯类，胺类，丙酮化物类等，例如三乙醇胺金属螯合物和乙酰丙酮化物螯合物。含铝和钛
10 酸盐的螯合物较好，三乙醇胺钛酸盐螯合物则更好。

认为金属螯合物与其它组分混合时不会发生溶剂分解，但在膜干燥过程中的加热时会开始交联。螯合物是被配位的，该螯合物提供钛酸盐金属离子，后者与氧化纤维素材料螯合并转变成纤维素基体中的相应的金属氧化物或氢氧化物。金属离子然后再与链烷醇胺反应，产生羟基化物形式的钛酸盐链烷醇胺螯合物。溶
15 剂分解的概况如下：



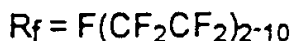
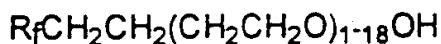
可以商品购得的螯合物包括购自 E.I. DuPont de Nemours (DuPont) 的商品名为 Tyzor® TE 的三乙醇胺钛酸盐螯合物; 商品名为 Tyzor® DC 的乙酰乙酸乙酯钛酸盐螯合物; 商品名为 Tyzor® LA 的乳酸钛酸盐螯合物, 和商品名为 Tyzor® GBA 的乙酰丙酮化物钛酸盐螯合物。

有用的非离子型碳氟表面活性剂是那些包含至少一个弱亲水部分和疏水部分的表面活性剂。有用的表面活性剂包括线性全氟化聚乙氧基化醇类, 氟化烷基聚氧乙烯醇类 (polyoxyethylene alcohols), 和氟化烷基烷氧基化物类 (alkoxylates)。

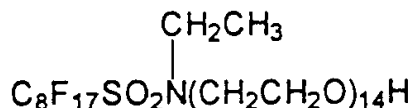
较好的非离子型碳氟表面活性剂是那些包含强亲水端和强疏水端的表面活性剂。疏水端能使经涂覆的层的表面有效地起霜 (白化), 而亲水端则在表面提供与水基油墨反应获得均匀图象的高表面能部分。较好的表面活性剂为氟化聚乙氧基化醇类。

可以商品购得的非离子型表面活性剂包括含氟化合物表面活性剂例如购自 DuPont 的商品名为 Zonyl FSO®, Zonyl FSN® 的全氟聚乙氧基化醇类, 和具有下

式结构的商品名为 Zonyl FSO-100® 的其 100 % 纯的形态,

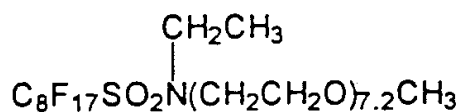


以及 Zonyl FRN-100®; 和购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company(3M) 的商品名为 Fluorad® FC-170C 的具有下式结构的氟化烷基聚氧乙烯醇类:



5

以及可由下式结构表示的 Fluorad® 171C :



10 尽管较好的用量视所用的特定的非离子型碳氟表面活性剂而变, 但本发明的组合物一般包含达 10 %, 较好地 0.05 % -6 % 的所述表面活性剂。当使用含聚氧基化的醇的碳氟表面活性剂时, 该成分较好地占组合物的 0.5 % -3 %。

本发明的喷墨记录片包含涂有单层的基片, 所述单层包含本发明组合物的主要组分。本发明的单层组合物必须包含至少一种金属螯合物(其中金属选自锆、钛和铝), 至少一种非离子型碳氟表面活性剂和至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的纤维素材料。

15 组合物不是在涂覆到片上之前被交联的, 而是如上所述地作为未交联的组合物加以涂覆后在加热下使之交联的。这一般在烘箱内进行。暂且不拘泥于理论束缚, 认为是非离子型含氟表面活性剂在涂覆后使表面起霜的。因此使记录片进行某种老化是比较好的。这样能提供改进的光密度性质, 并使表面活性剂的亲水部分能输送喷墨成象中所用的大的油墨滴通过它可被吸收的层。若组合物在涂覆之前就交联, 则表面活性剂会在交联的网中被俘获, 这就需要有更高浓度数量级的任何存在于表面上的物质。

20 本发明较好的单层喷墨记录片包含 0.5 % -6 % 非离子型碳氟表面活性剂, 5 % -80 % 金属螯合物和至少一种选自氧化纤维素和取代的氧化纤维素聚合物的纤维素聚合物, 例如羟乙基纤维素, 羟丙基甲基纤维素等。

25 这种单层涂层也可以包含附加的辅助剂例如媒染剂, 聚合物微球体, 防卷剂如聚乙二醇等。

本发明较好的喷墨记录片包含含光学透明的顶层和吸收油墨的底层的两层涂层体系。

顶层是包含如上所述至少一种非离子型碳氟表面活性剂，链烷醇胺金属螯合物和至少一种氧化纤维素或取代的氧化纤维素聚合物的光学透明的薄层。

本发明的顶层包含 5 % -80 %，较好为 5 % -35 % 的金属螯合物。

顶层也包含至少 14 % -94 % 的氧化纤维素聚合物。有用的氧化纤维素材料包括羟甲基纤维素，羟丙基纤维素和羟乙基纤维素等。这种材料可以商品购得，例如购自 Dow Chemical Company 的代码为 A，E，F，J，K 等的 Methocel® 系列，如 Methocel® F-50。

为了改进可操作性和柔韧性，顶层也可以包含颗粒，例如空心或实心的聚合物微球体或珠粒。较好的颗粒材料由诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)，聚(甲基丙烯酸硬脂基酯)己二醇二丙烯酸酯共聚物，聚(四氟乙烯)，聚乙烯之类的聚合物材料；淀粉和二氧化硅制成。聚(甲基丙烯酸甲酯)珠粒最好。颗粒的量受下述要求限制，即最终涂层是透明的，其雾度值按 ASTM D1003-61(1979 年重新核准)测量为 15 % 或更小。颗粒材料较好的平均粒径为 5-40 微米，至少 25 % 颗粒的直径为 15 微米或更大。至少约 50 % 颗粒材料的直径为 20 微米-40 微米则最好。

吸收性底层包含接受油墨的聚合物材料。尽管接受油墨的聚合物材料中至少一种聚合物较好为可交联的，但体系并不需要交联以显示出改进的寿命和减少的渗色。如美国专利 5,134,198 (Iqbal) 中所披露，这种交联体系在干燥时间上具有优点。

较好的是该底层包含至少一种吸水、亲水的聚合物材料和至少一种结合着酸官能团的疏水聚合物材料的聚合物共混物。在 D. W. Van Krevelin 与 P. J. Hoftyzer 合著的“聚合物性能: 与化学结构的关系”，Elsevier 出版公司(Amsterdam, London, New York, 1972)一书的第 294-296 页上给出了各种单体单元的吸收容量。可以商品购得的聚合物包括“Copolymer 958”，一种购自 GAF Corporation 的聚(乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)，等。

吸水性亲水的聚合物材料包括选自乙烯基内酰胺，丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基叔氨基烷基酯，丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基季氨基烷基酯，2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶的单体单元的均聚物或共聚物。这些单体的聚合可通过在调节至能获得所需性质的最终聚合物的诸如时间、温度、单体单元比例等条件下经自由基方法加以实行。

疏水聚合物材料较好地来自与含酸官能度的单体单元共聚合的丙烯酸或其它疏水烯属不饱和单体单元的混合物。疏水单体单元单独聚合时能形成不溶于水的聚合物，并且不含多于 10 个碳原子的侧链烷基。它们也能与至少一种酸官能

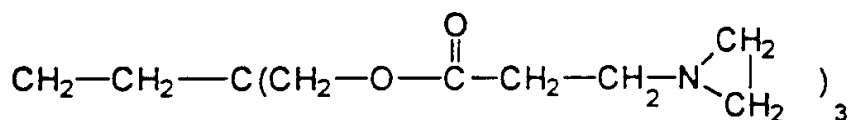
团的单体单元共聚合。

较好的疏水单体单元最好选自某些丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类，例如选自(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，丙烯腈，苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和乙酸乙烯酯。与疏水单体单元聚合的较好的酸官能单体单元是丙烯酸和甲基丙烯酸，其量为 2 % -20 %。

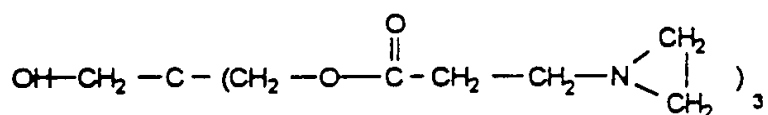
在较好的实例中，底层涂层是半贯通的网(SIPN)。本发明的 SIPN 包含疏水性或亲水性的可交联的聚合物，并且它可以来自丙烯酸或其它疏水或亲水烯属不饱和单体单元与含酸基的单体的共聚合，或者若在这些丙烯酸或烯属不饱和单体单元中已经存在侧链酯基的话，则经水解。这种接受油墨涂层的 SIPN 可由包含至少一种可交联的聚乙烯-丙烯酸共聚物，至少一种亲水的吸收液体的聚合物和任选的一种交联剂的聚合物共混物制成。如在美国专利 5,389,723，5,241,006 和 5,376,727 中所披露，SIPN 是连续的网，其中交联聚合物形成连续的基体。

用于制造本发明底层的较好的 SIPN 包含 25-99 %，较好地 30-60 % 的可交联的聚合物。所含的吸收液体的组分可占 SIPN 总量的 1-75 %，40-70 % 较好。

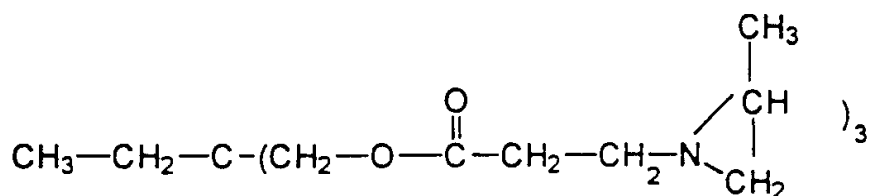
交联剂宜选自每个分子中至少含两个交联点的多官能氮丙啶，如三羟甲基丙烷三(β -(N-吡丙啶基)丙酸)酯，



季戊四醇三(β -(N-吡丙啶基)丙酸)酯，



三羟甲基丙烷三(β -(N-甲基吡丙啶基)丙酸)酯，



等。使用时，交联剂的量一般为 0.5-6.0 %，较好为 1.0-4.5 %。

底层也可以包含减少油墨褪色和渗色的媒染剂。当存在时，媒染剂的量较好为占固体重量的 1 重量份-20 重量份，更好为 3 重量份-10 重量份。有用的媒染剂包括含至少一个胍官能度的聚合物媒染剂。

底层配制物可通过将各组分溶解在常用溶剂中制得。选择常用溶剂的众所周

知的方法中使用如美国专利 4,935,307 中所述的 Hansen 参数。

所述两层可经任何常规涂覆方法施涂到膜基片上，例如经诸如 Meyer 棒涂布、刮涂、逆转辊涂布、转轮涂布等方法将在溶剂或含水介质，或它们的共混物中的树脂溶液或分散体沉积到膜基片上。底层宜涂覆达厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ ，顶层的厚度较好为 $0.5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。

对层的干燥可按常规干燥方法进行，例如在适用于所选择的特定膜基片的温度下在热风炉中进行加热。然而，为了使金属螯合物发生交联并与氧化纤维素聚合物形成胶态凝胶，干燥温度必须至少约为 $90\ ^\circ\text{C}$ ，最好至少约为 $120\ ^\circ\text{C}$ 。

在任何一层中都可以加入附加添加剂以改进加工性能，这些添加剂包括诸如黄原胶之类的增稠剂类，催化剂类，增稠剂类，粘合促进剂类，二醇类，消泡剂类，抗静电材料等。同样地，诸如媒染剂之类的添加剂可以存在于顶层中，而在底层中没有，或者两层中都有。可以存在于底层中以控制卷绕的添加剂是一种增塑化合物。有用的化合物例如包括低分子量的聚乙二醇类，聚丙二醇类或聚醚类，例如 PEG 600，Pycal® 94 和 Carbowax® 600。

膜基片可由任何能形成自支承片的聚合物制成，例如纤维素酯类如三乙酸纤维素或二乙酸纤维素，聚苯乙烯，聚酰胺类，氯乙烯聚合物类和共聚物类，聚烯烃和同质异晶聚合物类和共聚物类，聚砜类，聚碳酸酯类和聚酯类的膜。合适的聚酯膜可由聚酯制得，所述聚酯是将一种或多种二羧酸类或其低级烷基二酯类(其中烷基包含达 6 个碳原子，例如对苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸，2，5-，2，6-和 2，7-萘二甲酸，琥珀酸，癸二酸，己二酸，壬二酸)与一种或多种二醇类(例如乙二醇，1，3-丙二醇，1，4-丁二醇等)进行缩合获得的。

较好的膜基片是三乙酸纤维素或二乙酸纤维素，聚酯类，特别好的是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚苯乙烯膜。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)是最好的。膜基片的厚度以 50 微米至 125 微米为好。厚度小于 50 微米的膜基片难以用处理图表材料的常规方法来进行处理。厚度大于 125 微米的膜基片是非常刚性的，并且在某些商品购得的喷墨印刷机和描笔式绘图机中还存在着进料困难的问题。

视所需的用途，例如透射投影、反射投影、或小册子所用的各个复印件等，基片可为不透明、透明或半透明。当需要不透明的基片时，基片可为包含上过颜料填料的如上所述的膜，或可为带有微孔的表面，宛如纸张或布料的表面。

当使用聚酯或聚苯乙烯膜基片时，它们最好是双轴取向过的，并且在将图象熔化至支承物时也可使其尺寸稳定性被热所固定。这些膜可经任何常规方法制得，其中将膜经过双轴拉伸使之具有分子取向，并且经热固定使其尺寸稳定化。

为了促进底层与膜基片的粘合，需要用一种或多种底漆以单层或多层来处理膜基片的表面。有用的底漆包括那些已知对膜基片聚合物具有溶胀效应的底漆。其例子包括溶于有机溶剂中的卤代酚类。或者，膜基片的表面可经如电晕处理或等离子体处理而得到改进。

5 使用底漆层时，应是比较薄的，较好为小于 2 微米，最好为小于 1 微米，并且可用常规涂覆方法进行涂覆。

本发明的幻灯片特别可用于制造如与高架投影仪结合起来的以透射方式进行观看的形成图象的幻灯片。

下述实施例用于举例，并不限制由权利要求书所限定的本发明的范围。

10

试验方法

图象密度

透射图象密度是通过形成所需颜色的图象，而后用带有金和 A 级滤光片的 Macbeth® TD 903 光密度计进行测量的。黑色图象密度是通过测量填实的黑色矩形图象的密度来确定的。

15

干燥时间

本试验的环境条件是 70 °C 以及相对湿度(RH)为 50 %。印刷图案由相近的颜色的填实的纵列组成。纵列为 0.64 cm-1.27 cm 宽，15-23 cm 长。印刷之后，将材料放在一平面上，然后与证券纸(bond paper)相接触。接着用 2 kg，6.3 cm 宽的橡皮辊在纸上滚压两次。而后揭去纸，使用下述公式计算干燥时间， D_T ：

20

$$D_T = T_D + (L_T/L_P)T_P$$

其中 T_D 是印刷结束与将图象与证券纸相接触之间的时间间隔； L_T 是转移到纸上的图象的长度； L_P 是印刷的纵列的长度；以及 T_P 是印刷时间。

25

表面能

使用型号为 DCA-322 的 Wilhelmy 天平来测试表面能数值。试验是在室温下进行的，并且天平是在 20 mm 的距离内以 136 微米/60 秒钟(1 分钟)的速度进行操作。

30

切割两片经涂覆的膜，使用 Scotch® Permanent Adhesive Glue Stick 胶水棒将粘合剂粘到一片的背面，制得样品，以背靠背的方式用手指加压使片粘合在一起几分钟，注意不要碰到经涂覆的部分。使样品干燥过夜，而后进行测量。使用三种液体进行测量，以求确证需用一种表面能为 72.8 dynes/cm 的极性液体 (HPLC

级别的水), 一种购自 Aldrich Chemical 的表面能为 48.3 dynes/cm 的非极性液体(99 + % 纯度)十六烷; 而乙二醇(99.8 %, 购自 Aldrich Chemical)则用作第三种液体。

将样品放在平板上, 与液体接触。测量由于表面张力引起的过量的力。将同样的膜样品与每一液体接触, 计算样品的表面能。

5

实施例

实施例 1 和对比例 C2 和 C3

10 将包含下述底层组合物的单层涂覆到经底涂的聚酯基片上, 随后在 100 °C 干燥 120 秒钟(2 分钟)。接着将如下所述包含非离子型表面活性剂和金属螯合物的顶层涂覆到底层上至湿厚度达到 75 μm, 在 100 °C 干燥 60 秒钟(1 分钟)。此为实施例 1。

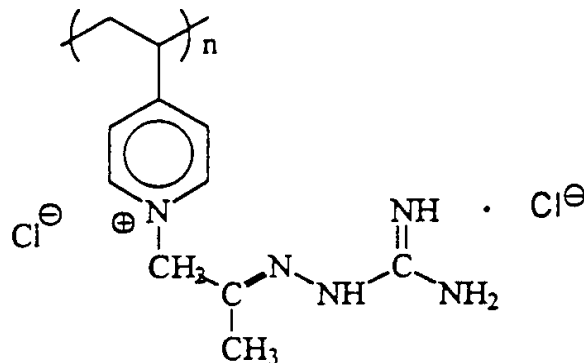
涂覆底层组合物的第二个样品, 然后在 100 °C 干燥 120 秒钟(2 分钟)。此单层记录片为对比例 C2。

15 最后, 用包含本发明金属螯合物, 即三乙醇胺钛酸盐螯合物, 但不含非离子型表面活性剂的顶层涂覆底层组合物的第三个样品, 达湿厚度为 75 μm, 然后在 120 °C 的烘箱内干燥 60 秒钟(1 分钟)。此为实施例 C1。

然后使各油墨记录片在 Epson Color Stylus® Printer 上成象; 在两个试验中, 实施例 C2 的黑色密度仅为 0.65, 实施例 C3 的黑色密度为 0.80-0.84, 实施例 1 的黑色密度为 0.90-0.94。

20 从中可以看出, 与既不含金属钛酸盐螯合物又不含非离子型表面活性剂的单层涂层相比, 含金属螯合物(但不含非离子型表面活性剂)的两层涂层体系的黑色密度有改进; 然而, 既含非离子型表面活性剂又含金属离子螯合物的实施例 1 的两层涂层显示出比两个对比例有更高改进的黑色密度。

下面披露的媒染剂具有下列结构:



其中 n 为 2 或更大的整数。

底层组合物

黑色密度

实施例 C1

PVP/DMAEMA [共聚物-958] (50%)	52 %	
PVA 共混物 [Airvol-520+Gohsehnol® KPO-6] (12.2%)	34.7%	
聚乙二醇 [Carbowax-600] (50%)	7.8%	
媒染剂 P134(20 %)	3.8%	0.65
羟丙基甲基 [Methocel® F-50] (4%)	1.4%	
交联剂 XAMA-7(16%)	0.33%	

实施例 1 的顶层组合物

黑色密度

HPMC (3.5%)	63%	
二氧化钛-三乙醇胺配合物 [Tyzor® TE] (80%)	34%	0.94-0.90
Zonyl® FSO 表面活性剂(10%)	3%	

实施例 C2 的顶层组合物

黑色密度

羟丙基甲基纤维素 [HPMC] (3.5%)	65%	
二氧化钛-三乙醇胺配合物 [Tyzor® TE] (80%)	35%	0.84-0.80

实施例 3-9

5 这些实施例表明实施例 1 中膜的黑色密度随 Zonyl® FSO 含氟化合物表面活性剂的量的变化而变化。使各膜在 Epson Color Stylus® Printer 上成象，并在环境条件下用光密度计测量密度。

<u>实施例序号</u>	<u>Zonyl® FSO(% wt)</u>	<u>黑色密度</u>
3	1.0	0.95-0.90
4	1.5	0.95-0.90
5	2.0	0.95-0.88
6	2.5	0.92-0.88
7	3.0	0.92-0.88
8	4.0	0.92-0.88
9	5.0	0.92-0.88

实施例 10

按实施例 C1 所述涂覆底层，将包含本发明金属螯合物，即铝三乙醇胺螯合物和非离子型表面活性剂的顶层涂覆到底层上，达湿厚度为 75 μm ，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 60 秒钟(1 分钟)。

5

<u>实施例 10</u>		<u>黑色密度</u>
HPMC (3.5%)	63	
铝-三乙醇胺配合物(84%)	35	1.04-1.01
Zonyl® FSO 含氟化合物表面活性剂(10%)	2%	

实施例 11-15

这些实施例表明实施例 10 的组合物膜的黑色密度随 Zonyl® FSO 含氟化合物表面活性剂的量而变化。

<u>实施例序号</u>	<u>Zonyl® FSO 化合物表面活性剂(%wt)</u>	<u>黑色密度</u>
11	0.5	1.01
12	1	1.02-1.00
13	2	1.01-1.00
14	3	1.00-0.98
15	4	1.00-0.99

10

实施例 16-19

除了 Zonyl® FSO 被 3M 含氟化合物表面活性剂 FC 170C 代替外，这些实施例的组合物与实施例 10 的相同。下表表明表面活性剂的量变化时黑色密度的变化情况。

<u>膜</u>	<u>FC 170C (%wt)</u>	<u>黑色密度</u>
16	1	0.98-0.96
17	2	0.96-0.92
18	3	0.94-0.92
19	4	0.96-0.94

15

实施例 C20 和 C21

这些实施例表明各种含氟化合物表面活性剂以 1 % 的量使用时的效果。除了

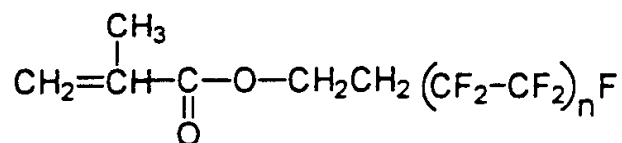
5 使用 Zonyl® FSA 和 Zonyl® FSJ 作为表面活性剂外，它为含与实施例 1 相同的底层的两层体系。两者都是购自 DuPont 的阴离子型表面活性剂。给出使用 1 % 非离子型表面活性剂的实施例 4 作为对比。从下述数据可以看出，与使用非离子型碳氟表面活性剂相比，使用阴离子型含氟化合物表面活性剂无法获得高的黑色密度值。

实施例序号	表面活性剂类型	表面活性剂 wt%	黑色密度
4	Zonyl® FSO-非离子型	1	0.95-0.90
C20	Zonyl® FSJ-阴离子型	1	0.74-0.70
C21	Zonyl® FSA-阴离子型	1	0.72-0.70

实施例 23-28

这些实施例表明，在实施例 10 的组合中各种带有不同疏水基团的含氟化合物表面活性剂对黑色密度的影响。

10 从中可以看出，阴离子型表面活性剂不能提高黑色密度。然而，Zonyl® TM，一种具有下列结构的碳氟化合物甲基丙烯酸酯单体是非离子型表面活性剂；



15 然而，在涂层中包含这种组合物的油墨记录片不能提供改进的黑色密度值。这被认为是该表面活性剂不具有足够的亲水性以将油墨快速地拉到涂层中并改进密度。

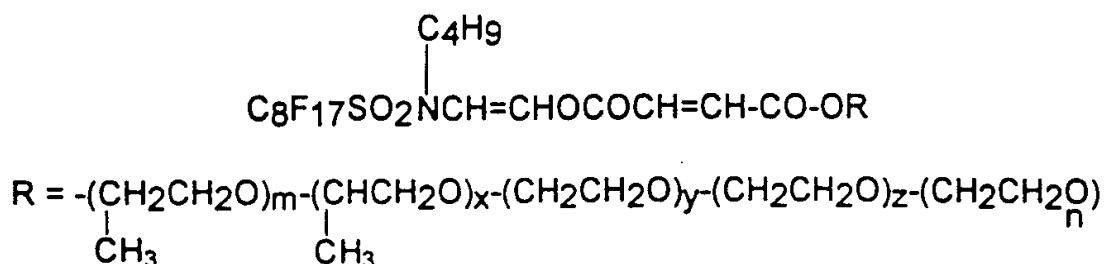
实施例序号	表面活性剂类型	表面活性剂 wt%	黑色密度
23	Zonyl® FSO-非离子型	1	1.02-1.00
24	Zonyl® FSA-阴离子型	1.5	0.80-0.78
25	Zonyl® FSA-阴离子型	5	0.80-0.75
26	Zonyl® TM-非离子型	1	0.82-0.80
27	Zonyl® TM-非离子型	5	0.82-0.78
28	Zonyl® 7950-阴离子型	5	0.84-0.81

实施例 29-31

这些实施例表明在实施例 1 的膜中各种含不同亲水部分的含氟化合物表面活

性剂对黑色密度的影响。这些购自 3M 的 Fluorad® 表面活性剂是含相同碳氟末端但具有不同亲水部分的非离子型表面活性剂。

具有下述结构的 Fluorad® FC-430 不提供改进的密度。



5 这是一个非常大的分子，它包含非常小的碳氟基以平衡庞大的聚合物。认为这种非离子型表面活性剂不具有足以使顶层表面起霜的疏水性，并且这种起霜进一步被聚合物的尺寸所阻止。

实施例序号	表面活性剂类型	表面活性剂 wt%	黑色密度
35	FC 170C	1	0.92-0.88
36	FC 171	1	0.94-0.90
37C	FC 430	1	0.74-0.70

实施例 38 和对比例 C39-C45

10 将下述实施例中的各底层用机械涂覆到 100 μm 经聚偏二氯乙烯(PVDC)底涂过的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)上，达干涂层重量为 9.7 g/m²。该涂层包含 29.6% 以商品名 Airvol® 523 购自 Air Products 的聚乙烯醇，5.2% 以商品名 Gohensol® KP06 购自 Nippon Synthetic Chemical 的具有不同水解值的聚乙烯醇，52.2% 以商品名“Copolymer 958”购自 GAF 的聚(乙烯基吡咯烷酮)/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物，和 10% 以商品名 Carbowax® 600 购自 Union Carbide 的聚乙二醇。

15 各实施例中的顶层包含 10% Tyzor® TE，三乙醇胺钛酸盐螯合物和 10% 聚(甲基丙烯酸甲酯)珠粒，以及下表所列使总和达 100 % 的不定组分。在底层上刮涂 75 μm 厚湿的各实施例的顶层，在约 95 °C 的温度下干燥 120 秒钟(2 分钟)。这样获得的干涂层重量为 0.08-0.10 g/m²。

20 然后在 Epson Stylus Printer® 上使用印刷型幻灯片形成填实黑色矩形的图象来评价膜。接着测量各图象的光密度。

实施例 序号	Methocel® F50 wt%	Zonyl® FSO wt%	Zonyl® UR wt%	Zonyl® FSJ wt%	O.D.
C39	80				0.72
38	77	3			0.92
C40	79		1		0.64
C41	77		3		0.63
C42	75		5		0.62
C43	79			1	0.64
C44	77			3	0.66
C45	75			5	0.65

5 从上表数据可以看出，实施例 38 的碳氟化合物，即仅用非离子型碳氟表面活性剂能提供优异的光密度，而对比例 C39-C45 中所用的阴离子型表面活性剂则不能。

对实施例 38 和对比例 C39-C45 同样进行 Wilhelmy 天平测量。如下表所示，非离子型碳氟表面活性剂的表面能最高，而两种阴离子型表面活性剂在所有三种不同浓度时的表面能都较低。

<u>实施例序号</u>	<u>表面活性剂</u>	<u>总的表面能</u> (dynes/cm)
38	3%Zonyl® FSO(3410)	38.0
C39	无表面活性剂	31.9
C40	1% Zonyl® FSJ	17.5
C41	3% Zonyl ® FSJ	16.5
C42	5% Zonyl ® FSJ	18.5
C43	1% Zonyl ® UR	19.8
C44	3% Zonyl ® UR	14.9
C45	5% Zonyl ® UR	17.9

10

实施例 46

按下述方法制造喷墨记录片。所提供的基片是 100 μm 不透明度为 90 % 的白色带有微孔的聚酯。在其上涂覆两层喷墨涂层体系。底层包含 29.6%商品名为

Airvol® 523 的聚乙烯醇, 5.2%商品名为 Gohesol® KPO6 的聚乙烯醇, 52.2%商品名为“Copolymer 958”的 PVP/DMAEMA 共聚物和 10%商品名为 Carbowax® 600 的聚乙二醇, 以及 3%结构如上述实施例 1 所披露的媒染剂。机械涂覆该层达干涂层重量约为 9.7 g/m²。

5 顶层包含 77% Methocel® F50, 10% Tyzor® TE, 10% PMMA 珠粒和 3% Zonyl® FSO。机械涂覆该层达干涂层重量为 0.81 g/m²。在 121 °C 时干燥喷墨记录片 60 秒钟(1 分钟)。

当在 Epson Stylus® Printer 上使用为特别涂覆过的纸, 和微波印刷选择, 所设定的介质进行成象时, 图象在 360 dpi 和 720 dpi 分辨率时具有优异的品质。

10

实施例 47

按下述方法制造喷墨记录片。所提供的基片是经 PVDC 底涂过的聚酯膜。在其上涂覆两层涂层体系。底层包含 34% PVA 共混物, 52% Copolymer 958 和 7.8% Carbowax® 600, 1.4% Methocel® F50, 以及 3.8%结构如上述实施例 1 所披露的 P134 媒染剂。机械涂覆该层达干涂层重量约为 9.7 g/m²。

15 顶层以 50 μm 的厚度进行湿涂覆, 它包含 41%羟丙基甲基纤维素(Methocel® F50), 39%乙酰丙酮化物(Tyzor® GBA), 7.2%聚乙二醇(Carbowax®8000), 10%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)珠粒和 3% Zonyl® FSO。在 121 °C 时干燥喷墨记录片 60 秒钟(1 分钟)。

20 在 Epson Stylus® Printer 上形成图象时, 密度为 0.92。

实施例 48

按实施例 C1 所述涂覆底层, 将包含 34%锆三乙醇胺螯合物, 65%羟丙基甲基纤维素和 1% Zonyl® FSO 的顶层涂覆到底层上, 达 75 μm 的湿厚度, 在 120
25 °C 干燥 60 秒钟(1 分钟)。黑色密度为 0.91-0.93。