

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 9/00

B32B 27/00 D21H 27/00

B41M 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99800697.1

[43]公开日 2000年10月4日

[11]公开号 CN 1268923A

[22]申请日 1999.3.10 [21]申请号 99800697.1

[30]优先权

[32]1998.3.12 [33]JP [31]106861/1998

[32]1998.7.24 [33]JP [31]209902/1998

[32]1999.2.10 [33]JP [31]32547/1999

[86]国际申请 PCT/JP99/01175 1999.3.10

[87]国际公布 WO99/46117 日 1999.9.16

[85]进入国家阶段日期 2000.1.5

[71]申请人 坂东化学株式会社

地址 日本神户布

[72]发明人 新居俊男 佐野亲 西藤和夫

[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 谭明胜

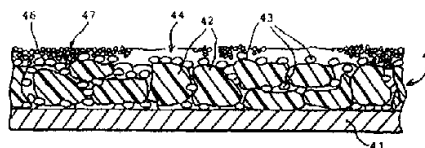
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用粉末涂料组合物涂布的片材及其制造方法和用途

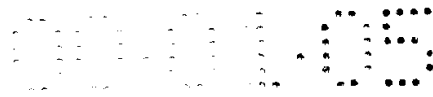
[57]摘要

本发明涉及一种用粉末涂料组合物涂布的片材,它包括基底和在该基底上提供的多孔连续树脂层,该树脂层含有平衡颗粒直径 0.1~30 μm 的粉末涂料组合物颗粒和平均颗粒直径 1nm~1 μm ,分散在该粉末涂料组合物颗粒之间,并在其间形成至少部分间隔的无机细颗粒。该片材适合作为喷墨记录用影象接受片。

按照本发明可以通过如下方法得到该片材,即将平衡颗粒直径 0.1~30 μm 的粉末涂料组合物与平均颗粒直径 1nm~1 μm 的第一种无机细颗粒混合,形成粉末混合物、将该粉末混合物干涂布在基底上,加热熔融该粉末涂料组合物并将涂料组合物与无机细颗粒一起固定在基底上,形成由粉末涂料组合物组成的树脂层。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种用粉末涂料组合物涂布的片材，它包括基底和该基底上提供的多孔连续树脂层，该树脂层含有平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物颗粒和平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，并在其间形成至少部分间隔的无机细颗粒。
5
2. 按照权利要求 1 的片材，其中该粉末涂料组合物含有树脂和着色剂。
3. 按照权利要求 1 的片材，其中以粉末涂料组合物和无机细颗粒总重量计，所述无机细颗粒含量为 $0.5 \sim 10\%$ 。
- 10 4. 按照权利要求 1 的片材，其中的无机细颗粒是亲水无水二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或碳酸钙的细颗粒。
5. 按照权利要求 1 的片材，其中的树脂是疏水树脂或疏水树脂与亲水树脂的混合物。
6. 按照权利要求 1 的片材，其中的基底是纸。
- 15 7. 制造粉末涂料组合物涂布片材的方法，该方法包括将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物和平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的无机细颗粒混合，形成粉末混合物、在基底上干涂布此粉末混合物、加热熔融此粉末涂料组合物并将其与无机细颗粒一起固定在所述基底上，形成多孔连续树脂层，该树脂层含有分散在粉末涂料组合物颗粒之间，并在
20 其间形成至少部分间隔的无机细颗粒。
8. 按照权利要求 7 的制造粉末涂料组合物涂布片材的方法，其中所述基底是纸。
9. 粉末涂料组合物的制造方法，该方法包括将疏水树脂与亲水树脂或平均颗粒直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的无机细颗粒熔融捏合、冷却、研磨和将得到的熔融捏合混合物分级，得到平均颗粒直径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的疏水树脂颗粒，该疏水树脂颗粒中有部分亲水树脂或亲水无机细颗粒暴露在其表面上。
25
10. 一种喷墨记录用影象接受片，包括用权利要求 1~6 中任何一项的粉末涂料组合物涂布的片材。
- 30 11. 一种喷墨记录用影象接受片，该片包括厚度 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的树脂层和在此树脂层上形成的含有平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒的表面层，所述树脂层含有平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，并含有树脂和着色剂

21. 按照权利要求 20 的影象接受片，其中以粉末涂料组合物和第一种无机细颗粒的总重量计，第一种无机细颗粒的用量为 0.5~10%。

22. 按照权利要求 20 或 21 的影象接受片，其中第一种无机细颗粒是亲水无水二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或碳酸钙的细颗粒。

5 23. 按照权利要求 20 的影象接受片，其中第二种无机细颗粒是亲水无水二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或碳酸钙的细颗粒。

说明书

用粉末涂料组合物涂布的片材及其制造方法和用途

发明的领域

5 本发明涉及用粉末涂料组合物涂布的片材及其制造方法和用途。更具体说，本发明涉及有下述特征的用粉末涂料组合物涂布的片材及其制造方法和用途，特别是作为水基喷墨记录用影象接受片的应用，即该片材包括基底和该基底上提供的含有粉末涂料组合物颗粒、且在其之间形成间隔的多孔连续树脂层。

10 先有技术的叙述

至今已知有许多记录系统，而目前广泛使用的是水基喷墨记录体系，通过喷嘴将油墨直接喷向影象接受片，从而将油墨粘接，并记录下影象。

15 用于水基喷墨记录的此影象接受片，至今都是按照如下的方法制成的，即将水溶性或水溶胀性树脂、无机颜料（如二氧化硅）和其它添加剂混合而得到的溶液湿涂布到基底上，将此溶液干燥，在基底上形成树脂层，无机颜料在树脂层中分散并形成其中包含微孔的多孔树脂层。当影象接受片接受了水基喷墨油墨时，油墨被吸收进微孔和树脂中，从而在影象接受片上形成影象。用这种方法，使用专门制备的影象接受片，
20 通过喷墨记录系统，由此能够得到高质量的记录影象。

然而，在这样专门制备的专用影象接受片材上，油墨接受层是通过将树脂和它的添加剂湿涂布在基底上而形成的，因此，在除去溶剂时需要对环境给予充分的考虑。再者如上所述，能使用的树脂是有限制的，而且得到的影象接受片材价格昂贵，因为制造过程繁杂而且要使用有机
25 溶剂。

本发明人对通过粉末涂料组合物的干涂布，而不是湿涂布得到的喷墨记录用影象接受片材进行了大量的研究。结果发现，通过以预先确定的比例将粉末涂料组合物与无机细颗粒混合，形成粉末混合物、将此粉末混合物涂布在基底上、藉加热使涂布的混合物熔融并使其固定，能够
30 在基底上形成含有粉末涂料组合物和无机细颗粒、多孔而连续的树脂层，这些无机细颗粒分散在粉末涂料颗粒之间，在至少部分粉末涂料组合物颗粒之间形成间隔，从而使粉末涂料组合物颗粒明显地至少部分被



所述无机细颗粒互相分隔开。

5 本发明人发现，可以以低成本使用任何不加限制的树脂，制造出以树脂层作为油墨接受层的喷墨记录用影象接受片材。再有，这样的喷墨记录用影象接受片材在喷墨打印油墨的渗透性和吸收性方面都是优异的，而且由此喷墨记录用影象接受片材形成具有高密度的影象，从而能够

10 因此，本发明的目的是提供一种用粉末涂料组合物涂布的、其树脂层在基底上具有特殊结构的片材；提供该片材，特别是喷墨记录用影象接受片材的制造和使用方法。

15 再有，本发明人发现，通过在基底上形成由粉末涂料组合物颗粒和分散在该颗粒之间的第一种无机细颗粒组成的多孔而连续的树脂层，所述第一种无机细颗粒至少部分在粉末涂料组合物颗粒之间形成间隔，然后在此树脂层上形成由第二种无机细颗粒组成的表面层，能够得到高密度清晰而更精确的喷墨记录用影象接受片材，由此得以实现本发明。

20 因此，本发明的再一个目的是提供一种能够形成高密度清晰而精确影象的喷墨记录用影象接受片材及其制造方法，该片材包括一层基底、在基底上提供多孔连续树脂层、该树脂层含有粉末涂料组合物颗粒和分散在该颗粒之间，并在该粉末涂料组合物颗粒之间至少部分形成间隔的第一种无机细颗粒，该片材进一步还包括在树脂层上含有第二种无机细颗粒的表面层。

发明概要

25 按照本发明，提供了一种用粉末涂料组合物涂布的片材，它包括基底和该基底上提供的多孔连续树脂层，该树脂层含有平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物颗粒和平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ，分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，并在该粉末涂料组合物颗粒至少部分之间形成间隔的无机细颗粒。

用本发明粉末涂料组合物涂布的片材可用作影象接受片进行喷墨记录。

30 可以通过如下的方法得到这种粉末涂料组合物涂布的片材，即将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物与平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的无机细颗粒混合，形成粉末混合物、将此粉末混合物干涂布在基底上、加热熔融粉末涂料组合物和将熔融的粉末涂料组合物与无机细颗粒一起



固定在基底上，形成在本发明粉末涂料组合物颗粒之间至少部分具有间隔的树脂层。

按照本发明，进一步提供一种用于喷墨记录的影象接受片，它包括一个厚度 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的树脂层和一个在该树脂层上形成的、含有平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒表面层，该树脂层含有平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物。

通过如下步骤的方法，可以得到所述喷墨记录用影象接受片，这些步骤是，将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒干涂布在基底上形成树脂层、在该树脂层上形成含有平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒的表面层、将树脂层固定在基底上，而将表面层固定在树脂层上。

按照本发明的一种优选喷墨记录用影象接受片具体包括基底和在基底上提供的多孔连续树脂层，该树脂层含有平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒，并含分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，在其间至少部分形成间隔的平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的第一种无机细颗粒，该片材进一步还包括在树脂层上含有平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的第二种无机细颗粒表面层。

通过如下的方法可以得到这样的喷墨记录用影象接受片，这些方法是将含有树脂和着色剂的平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物与平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的第一种无机细颗粒混合形成粉末混合物、在基底上干涂布该粉末混合物以形成树脂层，并在树脂层上形成包括第二种无机细颗粒的表面层。

附图简述

图 1 是一个部分剖开的透视图，图示本发明中使用的粉末涂料组合物的一个实施方案。

图 2 是一个示意图，显示用本发明粉末涂料组合物涂布片材的优选实施方案的剖面图。

图 3 是一个示意图，显示制造用本发明粉末涂料组合物涂布的片材的设备结构。

图 4 是一个示意图，显示本发明的喷墨记录用影象接受片的一个优选实施方案的剖面图。

图 5 是一个透射电子显微照片，显示作为本发明粉末涂料组合物涂

布片材的一个优选实施方案，其树脂层中粉末涂料组合物颗粒的结构。

优选实施方案的说明

用本发明粉末涂料组合物涂布的片材包括基底和基底上提供的多孔连续树脂层，该树脂层含有平均颗粒直径（原有颗粒直径的平均值，下同） $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物颗粒和分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，在其间形成至少部分间隔的、平均颗粒直径（原有颗粒直径的平均值，下同） $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的无机细颗粒。

将首先叙述用本发明粉末涂料组合物涂布的片材的制造方法。

通过将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，优选 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 的粉末涂料组合物与平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的无机细颗粒混合，形成粉末混合物，将该粉末混合物干涂布在基底上，通过加热熔融该粉末涂料组合物并使熔融的粉末涂料组合物与无机细颗粒一起固定在基底上，从而在基底上形成包括粉末涂料组合物颗粒，和分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，在其间形成至少部分间隔的无机细颗粒的多孔连续树脂层，这样就可以得到该片材。

如上所述，按照本发明，通过将粉末涂料组合物与无机细颗粒混合，将该无机细颗粒粘接在该粉末涂料组合物的表面上，从而可以得到一种粉末混合物，其中粉末涂料组合物颗粒的表面涂布有该无机细颗粒。

纸、合成纸和合成树脂片可以优选作为基底。如果需要，也可以使用金属制造的基底。纸不专门限于至今用正常的纤维素纤维制造的纸，除了通常的纸以外，也包括非木纸和涂布纸。通常的纸包括比如一般 PPC 复印纸，其经过研光处理以增加 PPC 复印纸表面光滑度，以及用于热转印文字处理器纸以及涂布纸，它们都曾经经过表面处理。

合成树脂纸包括比如由聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯和聚酰胺制造的片材。合成纸例如包括通过将作为树脂组分的聚烯烃树脂或其它合成树脂与无机填料混合，然后将混合物进行挤塑制造的纸。

用纸作为基底，可以以低成本制造本发明的粉末涂料组合物涂布的片材和喷墨记录用影象接受片。

用本发明粉末涂料组合物涂布的片材可以用作喷墨记录用影象接受片，它含有上述的树脂层作为特别适用的喷墨油墨接受层。

在本发明中使用的粉末涂料组合物含有树脂。此树脂的作用是作为

粘接剂，可以将粉末涂料组合物的各个组分粘合到粉末中，还如上所述在基底上形成树脂层，作为喷墨油墨的接受层，并且支撑如染料或颜料等着色剂，这些染料或颜料根据喷印油墨记录字母或影象而构成该字母或影象，使它们能够记录在接受层上。

5 按照本发明，组成粉末涂料组合物的树脂没有特别的限制，可以使用疏水树脂、亲水树脂，包括吸水树脂或水溶性树脂，以及它们的混合物。这些树脂的混合物可以是两种或多种树脂颗粒的混合物，比如疏水树脂颗粒和吸水树脂颗粒或亲水树脂颗粒的混合物，或者通过将两种或多种树脂，如疏水树脂颗粒和吸水树脂或水溶性树脂颗粒熔融捏合，然后冷却、造粒再将该混合物分级而制造的复合材料，如下面要叙述的。

10 疏水树脂指的是其对去离子水的吸收量等于或小于其自身重量的0.1倍、优选0.01倍的树脂。其特定的例子包括苯乙烯类树脂，如饱和聚酯树脂、聚酰胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚乙烯基缩醛树脂、聚氯乙烯树脂、聚醋酸乙烯树脂、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物树脂、偏二氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物树脂等；聚烯烃树脂，如聚乙烯树脂、乙烯-丙烯共聚物树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂、聚丙烯树脂等，以及环氧树脂。

20 上述的饱和聚酯树脂是由二元羧酸和二元醇缩聚得到的聚合物。二元羧酸没有特别的限制，比如包括脂族二元羧酸，如丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、六氢邻苯二甲酸酐等；芳香族二元羧酸，如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等。如果需要，也可以联合使用多元(三元或更多)羧酸。多元羧酸包括比如苯三酸酐或苯四酸酐。

25 二元醇也不特别加以限定，比如包括：乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、氢化双酚A，如果需要，也可以联合使用多元醇(三元或更多元)。多元醇比如包括：甘油、三羟甲基丙烷、双甘油、季戊四醇和山梨糖醇。

30 可以适当地以市售产品作为不饱和聚酯。所述商品比如包括 Toyobo 公司制造的 Bailon 103、200、290、600、Arakawa 化学公司制造的 KA-1038C、日本合成化学公司制造的 TP-220、235、三菱人造丝公司制造的 Daiculon ER-101、ER-501、FC-172、FC-344、FC-714 和 Kao 公



司制造的 Tafuton NE-382、1110、2155。

苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂是苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯的共聚物，(甲基)丙烯酸酯的具体例子包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。

可以适当地使用各种苯乙烯-丙烯酸共聚物市售树脂。这些商品包括三洋化学工业公司制造的 Himer UNI-3000、TB-1800、TBH-1500 和三井化学公司制造的 CPR-100、600B、200、300、XPA4799、4800。

10 本发明中使用的疏水树脂优选其软化点为 60~150℃、更优选 70~120℃。

对构成吸水树脂的聚合物材料，也没有特别的限定，但是优选化学交联型的吸水树脂。每单位重量树脂的去离子水吸收量优选为 100~1000g/g，更优选为 300~1000g/g。

15 吸水树脂包括比如日本催化剂公司制造的含有钠盐的聚丙烯酸部分交联产物(比如注册商标 Aquarik) CA、三洋化学工业公司制造的 Sunfresh ST-500MPS 等，以及三洋化学工业公司制造的淀粉-丙烯酸接枝共聚物的部分钠盐(Sunfresh ST-500MPS、ST-100 等)。

20 其它的例子包括交联异丁烯-马来酸钠共聚物、交联苯乙烯-马来酸钠共聚物、接枝淀粉-聚丙烯酸钠、接枝淀粉-聚丙烯腈皂化物、接枝纤维素-聚丙烯酸钠和乙烯醇-(甲基)丙烯酸钠共聚物等。这样的化学交联型吸水树脂可以是市售产品。

水溶性树脂包括比如聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚乙烯基吡咯烷酮。

25 在本发明中使用的亲水树脂优选其软化点为 60~150℃，更优选 70~120℃。

如上所述，当使用本发明粉末涂料组合物涂布的片材时，在喷墨记录用影象接受片中，对粉末涂料组合物中的树脂没有特别的限制。比如，优选使用疏水树脂，如饱和聚酯树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂等、以及使用疏水树脂和水溶性树脂，如聚乙烯醇、聚环氧乙烷等的混合物。

30 如果需要，该粉末涂料组合物可以含有着色剂或填料等添加剂。着色剂优选是白色的着色剂，比如优选使用二氧化钛，但不限于此。着色



剂给基底以需要的底色，白色着色剂给基底以白色底色。在粉末涂料组合物中所含着色剂的量一般为 0.5~60%(重量)，优选为 5~50%(重量)。作为填料使用二氧化硅和碳酸钙。

5 如果必要，粉末涂料组合物还可以含有防位移剂，使得粉末涂料组合物熔融并在基底上干涂布以后加热固定时不引起位移。作为防位移剂，优选使用熔点为 50~150℃的各种蜡。其特定的例子包括：链烷烃蜡和聚烯烃蜡，如聚乙烯蜡或聚丙烯蜡、脂肪酸金属盐、脂肪酸酯、高级脂肪酸和高级醇。在粉末涂料组合物中使用的这种防位移剂的量为 0.1~20%(重量)，优选为 0.5~10%(重量)。

10 如上所述，与树脂一起，含有着色剂、填料和其它添加剂的该粉末涂料组合物可以通过如下的步骤得到：一般在大约 100~200℃，优选大约 130~180℃的温度下将它们混合、熔融捏合几分钟，然后冷却、研磨和进一步将混合物分级。该粉末涂料组合物的平均颗粒直径为 0.1~30 μm，优选 1~25 μm，最优选 5~20 μm。

15 如上所述，与树脂相结合，该粉末涂料组合物含有着色剂、填料和其它添加剂。按照本发明，树脂可以是在粉末涂料组合物中以各种构造和形式使各种树脂与粉末涂料组合物结合在一起而制备的复合物。

这就是说，最简单的粉末涂料组合物是这样一种组合物，其中树脂组分是具有同样性能的单种树脂（比如疏水树脂）。然而，按照本发明，
20 在粉末涂料组合物中的树脂组分也可以是由两种或多种具有不同性能树脂制造的复合物。

比如，当疏水树脂和上述的添加剂（如果需要的话）一起与平均颗粒直径 1~20 μm，优选 5~15 μm 的吸水树脂颗粒熔融混合，而且得到的混合物被研磨到平均颗粒直径 5~20 μm 的颗粒时，则混合物专在疏
25 水树脂和吸水树脂颗粒之间界面发生开裂，因为吸水树脂颗粒具有比较大的平均直径。结果，可以得到含有吸水树脂颗粒的疏水树脂组合物颗粒粉末涂料组合物，同时上述疏水树脂颗粒的表面上暴露出一部分上述吸水树脂。

然后，当疏水树脂组合物颗粒与如上所述的无机细颗粒混合时，得到粉末混合物。以疏水树脂和吸水树脂颗粒的总重量计，吸水树脂颗粒的含量优选为 5~50%，特别优选 10~30%。

因为通过加热不能使上述的化学交联型吸水树脂熔融，即使疏水树



脂熔融，和平均颗粒直径大于 $20\mu\text{m}$ 的吸水树脂混合，然后将混合物研磨时，也很难将吸水树脂均匀地分散在疏水树脂中。因此，吸水树脂颗粒和疏水树脂是各自作为独立的颗粒而存在的。然而，在本发明中，当将吸水树脂颗粒和疏水树脂熔融捏合和研磨时，并不一定要将使用的所有吸水树脂颗粒分散在疏水树脂中，一部分吸水树脂颗粒可以作为与得到的疏水树脂组合物相独立的颗粒存在。当吸水树脂颗粒的平均颗粒直径小于 $1\mu\text{m}$ 时，吸水树脂颗粒均匀地分散在混合物中，因此混合物就不大容易在界面上开裂。

就这样的粉末涂料组合物而论，因为一部分吸水树脂颗粒暴露在疏水树脂颗粒的表面，因此就赋予了疏水树脂颗粒亲水性，也能赋予所得油墨接受层以油墨吸收和显色性能。

按照本发明，当疏水树脂和水溶性树脂任选地与添加剂一起熔融捏合时，得到的混合物被研磨成平均颗粒直径 $1\sim 30\mu\text{m}$ ，优选 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的颗粒，亲水树脂以颗粒的形式分散在该混合物中，因为亲水树脂与疏水树脂相容性不良。结果，混合物专在疏水树脂与水溶性树脂颗粒的界面开裂，如此就能够得到含有上述吸水树脂颗粒的疏水树脂颗粒粉末涂料组合物，同时一部分吸水树脂暴露在疏水树脂颗粒的表面上。

然后，当如上所述将粉末涂料组合物与无机细颗粒混合时，可以得到如前面所述的粉末混合物。以疏水树脂和吸水树脂的总重量计，吸水树脂颗粒的含量优选为 $5\sim 50\%$ ，特别优选为 $10\sim 30\%$ 。

图 1 以图示显示了如上所述的这种粉末涂料组合物颗粒。这就是说，该粉末涂料组合物由水溶性树脂颗粒 11 和疏水树脂 12 组成，水溶性树脂颗粒分散在疏水树脂颗粒中，同时一部分水溶性树脂颗粒暴露在疏水树脂颗粒的表面上。通过将疏水树脂与吸水树脂颗粒熔融捏合，接着进行研磨和进一步分级得到的粉末涂料组合物也具有同样的结构。

如上所述，就这种粉末涂料组合物而论，一部分水溶性树脂颗粒暴露在疏水树脂颗粒的表面上，这就使疏水树脂颗粒具有亲水性。因此，可以使由此粉末涂料组合物形成的油墨接受层具有吸收油墨和显色的性能。

进一步根据本发明，当疏水树脂和平均颗粒直径 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的亲水无机细颗粒一起熔融捏合，而且得到的混合物被研磨成平均颗粒直径 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的颗粒时，可以得到含有亲水无机细颗粒的疏水树脂组合物，同时



一部分亲水无机细颗粒暴露在疏水树脂的表面上。

如上所述，当疏水树脂与亲水无机细颗粒一起熔融捏合，然后冷却和将得到的混合物研磨成平均颗粒直径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的颗粒时，混合物专在疏水树脂和无机细颗粒之间的界面开裂，因为亲水无机细颗粒具有比较大的平均颗粒直径，结果，这样就能够得到一部分较大颗粒直径的无机细颗粒就暴露在疏水树脂颗粒的表面的疏水树脂组合物颗粒。

就这样的粉末涂料组合物来说，一部分无机细颗粒暴露在疏水树脂颗粒的表面上，这就使得疏水树脂颗粒得到亲水性。因此，用这样疏水树脂组合物形成的油墨接受层具有吸收油墨和显色的性能。

对于与疏水树脂一起捏合并分散在疏水树脂混合物中的（第一种）疏水无机细颗粒，当其平均颗粒直径小于 $1 \mu\text{m}$ 时，此（第一种）无机细颗粒均匀地分散在混合物中，此混合物几乎不在界面开裂。另一方面，当第一种亲水无机细颗粒大于 $5 \mu\text{m}$ 时，此第一种无机细颗粒作为独立的颗粒与疏水树脂组合物颗粒一起存在。因此，如下面所叙述的，在此情况下，把粉末涂料组合物与平均颗粒直径 $1\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 的第二种亲水无机细颗粒混合制备的粉末混合物，干涂布到基底上，藉此在疏水树脂组合物颗粒表面上涂布第二种亲水无机细颗粒，而且通过加热来固定粉末混合物，这样就很可能有害于良好的固定。

以疏水树脂和（第一种）无机细颗粒的总重量计，（第一种）无机细颗粒的含量优选为 $5 \sim 50\%$ ，特别优选为 $10 \sim 35\%$ 。

作为要分散在疏水树脂中的平均颗粒直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的（第一种）无机细颗粒，可以适当地使用市售产品。这样的商品包括，比如二氧化硅，如 Shionogi 公司制造的 Carplex、Mizusawa 化学公司制造的 Mizukasil、Tokuyama 公司制造的 Fineseal X-37、40、70、80 等和碳酸钙，如 Yonesho Sekkai 工业公司制造的 ED-I、ED-III、ED-V、Shiraishi Calcium 公司制造的 Calright KT 等。

还涉及其中亲水无机细颗粒分散在疏水树脂中，同时部分无机细颗粒暴露其表面的粉末涂料组合物，图 1 中清楚可见用亲水无机细颗粒代替水溶性树脂颗粒的结构。

再有，按照本发明，可以通过任选地将疏水树脂与两种或多种选自吸水树脂、水溶性树脂和亲水无机细颗粒的物质混合，然后熔融捏合、研磨和进一步将混合物分级而制备粉末涂料组合物。特别是，将疏水树

脂与水溶性树脂和亲水无机细颗粒混合，然后熔融捏合、研磨和进一步将混合物分级制造的粉末涂料组合物是本发明使用的粉末涂料组合物的一个优选例子。

在制备这样的粉末涂料组合物时，水溶性树脂和亲水无机细颗粒的用量分别是 5~50% (重量)，它们的总量是 10~60% (重量)。

按照本发明，当如上所述，将这样的粉末涂料组合物与平均颗粒直径 1nm~1 μ m 的无机细颗粒混合，形成粉末混合物，再将得到的粉末混合物干涂布在基底表面，并通过加热熔融，然后固定时，就可以在基底上形成含有粉末涂料组合物颗粒的多孔连续树脂层，和由无机细颗粒组成，并在粉末涂料组合物颗粒之间提供此无机细颗粒，使之形成至少部分间隔的基本连续的膜。

由粉末涂料组合物形成的树脂层的厚度一般是 1~100 μ m，优选是 2~80 μ m，特别优选 5~50 μ m。

按照本发明，在基底上直接干涂布粉末混合物、加热熔融此粉末混合物和使其固定，可以形成粉末涂料组合物的树脂层，但也可以视需要提供由适当的树脂制造的底涂层，使之增强树脂层和基底之间的粘接性，并增加基底的平滑度。可以通过干涂布适当的粉末涂层或树脂溶液涂层来提供这样的底涂层。

图 2 表示用本发明一种这样的粉末涂料组合物涂布片材的一个实施方案的截面。在基底 21 上提供多孔连续树脂层 25，它含有粉末涂料组合物颗粒 22 并提供由无机细颗粒 23 组成的基本连续膜 24，该无机细颗粒在粉末涂料组合物颗粒之间形成间隔，且一部分无机细颗粒 23 暴露在树脂层 25 的表面上。

以预先确定的比例，将无机细颗粒与粉末涂料组合物混合，形成粉末混合物、通过加热熔融此粉末混合物并将其固定，就可以得到具有这样特殊结构的树脂层。

在由粉末涂料组合物和无机细颗粒组成的粉末混合物中，无机细颗粒的含量一般是 0.5~10% (重量)，优选 1~9% (重量)，最优选 5~8% (重量)。然而，最好按照所用粉末涂料组合物和无机细颗粒各自的平均颗粒直径，来凭经验决定此含量。

在无机细颗粒的含量比太小的情况下，当加热熔融上述的粉末混合物并藉此将其固定在基底上时，不可能形成带有无机细颗粒的基本连续

膜由粉末涂料组合物组成的多孔连续树脂层其中所述无机细颗粒在粉末涂料组合物的颗粒之间形成间隔。因此，由喷墨记录得到的影象不具有足够的密度。另一方面，当无机细颗粒的含量太高时，在基底上形成的树脂层固定太差，当基底折叠时，树脂层容易从基底上剥离。再者，含有树脂的粉末涂料组合物的含量太少，作为油墨接受层的树脂层上形成的影象密度恐怕也会不足。

当无机细颗粒的平均颗粒直径小于 1nm 时，即使使用比较高含量的无机细颗粒，也不能得到粉末涂料组合物颗粒之间具有间隔的多孔连续树脂层。

10 另一方面，当平均颗粒直径大于 1 μ m 时，在基底上干涂布无机细颗粒和粉末涂料组合物的粉末混合物并加热熔融以后，很难将其固定在基底上。因此，形成的树脂层会从基底上剥离，从而在得到的涂布片材上出现缺陷。所以，即使在喷墨记录用影象接受片中使用此种粉末涂料涂布的片材，也不能够得到高质量的影象记录。

15 按照本发明，上述无机细颗粒优选亲水无机细颗粒。其中，特别优选亲水无机氧化物和无机碳酸盐的细颗粒。如果需要，根据用粉末涂料涂布所得到的片材的目的和所需的性能，可以与疏水无机细颗粒一起使用该亲水无机细颗粒。

20 当使用以本发明粉末涂料组合物涂布的片材作为喷墨记录用影象接受片时，可视需要将亲水无机细颗粒与疏水无机细颗粒一起使用，以控制油墨接受层对水基喷墨油墨的吸收度。

25 这些无机细颗粒易于从市场购得。商品亲水无机细颗粒包括无机氧化物细颗粒，比如 Nippon Aerosil 公司制造的无水二氧化硅 Aerosil[®] 50、90G、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84、Nippon Aerosil 公司制造的氧化铝 C、二氧化钛 P25、Shionogi 公司制造的 Caplex[®]FPS-2、FPS-3、FPS-4、FPS-5、FPS-101、CS-5、CS-7、BS-304F、BS-304N 和 Clariant Japan 公司制造的无水二氧化硅无机氧化物细颗粒 S13、V15、N20、T30、T40。Shiraishi 工业公司制造的碳酸钙 Calite KT 也可以用作亲水无机细颗粒。

30 另一方面，疏水无机细颗粒的商品包括比如 Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil[®] R972、R972V、R972CF、R974、R202、R805、R812S、

Nippon Aerosil 公司制造的二氧化钛 T805、RX200、RY200 和 Clariant Japan 公司制造的无水二氧化硅 H15、H20、H30、H2000、H2000/4、H3004、H2015EP、H2050EP。

5 如上所述，用本发明的粉末涂料组合物涂布的片材具有含粉末涂料组合物的多孔连续树脂层，和含介入粉末涂料组合物颗粒之间在其间形成间隔的无机细颗粒的基本连续的膜。

10 结果，如上所述，无机细颗粒暴露在呈膜状的树脂层的表面上，而当粉末涂料组合物的颗粒彼此接触，同时无机细颗粒插入到其间，在其间至少部分，一般是大约 1~200nm 的范围形成间隔（由无机细颗粒组成）。然而，一部分粉末涂料组合物的颗粒彼此不接触，在颗粒之间可以存在小孔或空隙。

15 如上所述，因为用本发明粉末涂料组合物涂布的片材具有包括粉末涂料组合物颗粒和分散在该粉末涂料组合物颗粒之间，并且插入到这些颗粒间形成至少部分间隔的无机细颗粒的多孔连续的树脂层，该片材可以适当地用作喷墨记录用影象接受片。

20 这就是说，当水基喷墨油墨粘接到影象接受片上时，油墨中的水，迅速地沿着插入到粉末涂料组合物颗粒之间的无机细颗粒组成的膜，渗透穿过影象接受片，同时，含有亲水无机细颗粒的树脂层和在树脂层上的亲水无机细颗粒层吸附和清除油墨中由染料或颜料制造的着色剂。这样，可以得到具有优异吸收性和显色性的高质量喷墨记录材料。

将含有粉末涂料组合物和无机细颗粒的粉末混合物在基底上进行干涂布、加热熔融此粉末涂料组合物和在基底上与无机细颗粒一起固定此粉末涂料组合物，从而形成含有粉末涂料组合物颗粒的树脂层。

25 可以通过静电喷涂法等静电复印系统、静电浸渍法等静电涂布、火焰喷墨法、喷涂法、分散法、粉末熔融叠合法等粉末涂布、粉末散布法、格栅法、磁刷显色法、粉末云雾法、敞开室法、毛皮显色法、印刷显色法和由静电诱导法显色等将粉末混合物干涂布在基底上。

30 这些涂布法中，本发明可以优选静电喷涂法。此静电喷涂法是一种粉末涂布法，但规定要藉空气将细颗粒的粉末混合物转移到喷枪的嘴上，装在喷枪尖部的针状电极上加上负高压电（比如-50~-90KV），由此给粉末混合物加上负电荷，将接地的电极放在紧靠基底的背面处，由于施加有喷枪和接地电极之间的电场，将带负电荷的粉末混合物转移到



基底上，这样，粉末混合物就藉静电粘接在基底上了。

图 3 显示使用本发明的静电喷涂法的一个优选实施方案。这就是说，一个连贯的长基底（比如通常的纸基）32 从辊 31 上展开，通过传送带 33 转运到罩子 34 中。在该罩子中，通过静电喷涂法进行粉末混合物的干涂布、通过固定辊 35 进行加热熔融，然后如下所述进行固定、缠卷或适当地切割。传送带 33 的背面沿着传送带传送的基底，有一个接地的电极（正电极）。以压缩空气将粉末混合物从储槽 37 送到喷枪 38 上，同时以直流电源将负高压电加到装在喷枪尖上的针状电极（未显示）上，粉末混合物就带上了负电。这样，在喷枪和传送带上沿基底的上述电极之间产生的电场就把粉末混合物转送到基底上，然后藉静电粘接在基底上。沿此路线，用粉末混合物干涂布的基底被转送到固定辊 35 上，在这里加热使粉末混合物熔融，然后固定在基底上，形成树脂层，这样就得到用本发明粉末涂层涂布的片材 40。

按照本发明，进一步提供喷墨记录用影象接受片，其中的油墨接受层具有两层结构。此喷墨记录用影象接受片在基底上包括厚度 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的树脂层和在树脂层上形成的表面层。该树脂层由平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒组成。表面层由平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒组成。该树脂层在粉末涂料组合物颗粒之间优选具有至少部分间隔。

通过包括如下步骤的方法，可以按照本发明得到这样的喷墨记录用影象接受片，这些步骤是：将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒在基底上进行干涂布，形成树脂层、在树脂层上形成含有平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒的表面层、在该基底上固定树脂层和在树脂层上固定含有无机细颗粒的表面层。

更具体说，将平均颗粒直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒干涂布在基底上，形成树脂层，然后将平均颗粒直径 $1 \sim 50\text{nm}$ 的无机细颗粒干涂布在树脂层上，在树脂层上形成表面层。然后，在压力下将如此层合得到的片材加热，将无机细颗粒的表面层固定在树脂层上。当树脂层形成时，粉末涂料组合物被加热到低于粉末涂料组合物完全熔融形成连续涂布膜的温度下，由此，不完全地，即部分地熔融粉末涂料组合物。这样，部分粉末涂料组合物互相粘结，形成其间具有至少部分间隔的树脂层。

但按照本发明，粉末涂料组合物优选与预先确定的比例，一般是0.5~10%（重量）的第一种无机细颗粒混合，形成粉末混合物，在基底上将此粉末混合物干涂布，形成作为油墨接受层的多孔连续树脂层，该层含有粉末涂料组合物颗粒和无机细颗粒，无机细颗粒分散在粉末涂料组合物颗粒之间，并在其间形成至少部分间隔。然后，优选在树脂层上干涂布平均颗粒直径1~50nm的第二种无机细颗粒，形成表面层，如此就得到了喷墨记录用的影象接受片。

作为本发明的一个特别优选实施方案，喷墨记录用影象接受片包括基底和在基底上提供的厚度1~100 μm 的多孔连续树脂层，该树脂层包括平均颗粒直径0.1~30 μm ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物颗粒，平均颗粒直径1nm~1 μm 的第一种无机细颗粒分散在粉末涂料组合物颗粒之间，并在其间形成至少部分间隔，该片材进一步还包括树脂层上由平均颗粒直径1~50nm的第二种无机细颗粒组成的表面层。

当第二种无机细颗粒的平均颗粒直径大于50nm时，如果将具有这样的无机细颗粒层的影象接受片进行喷墨记录，得到的影象有时缺少精确性，有时不能得到能获得高质量记录影象的喷墨记录用影象接受片。第二种无机细颗粒可以具有小于1nm的平均颗粒直径，但从原料易得的角度出发，优选具有不小于1nm的平均颗粒直径。

通过包括如下步骤的方法，可以得到所述喷墨记录用影象接受片：将平均颗粒直径0.1~30 μm ，并含有树脂和着色剂的粉末涂料组合物与平均颗粒直径1nm~1 μm 的第一种无机细颗粒混合制备的粉末混合物干涂布在基底上，形成粉末混合物层。在粉末混合物层上将第二种无机细颗粒干涂布形成表面层。通过加热和固定将粉末混合物层熔融和在树脂层上固定由第二种无机细颗粒得到的表面层。

下面将要叙述本发明喷墨记录用影象接受片的一个优选实施方案。

为了制造本发明的喷墨记录用影象接受片，首先将平均颗粒直径0.1~30 μm ，优选1~25 μm 的粉末涂料组合物与平均颗粒直径1nm~1 μm 的第一种无机细颗粒混合，形成粉末混合物，然后将此粉末混合物干涂布在基底上，形成粉末混合物层。在本发明中，优选先形成中间产物，即在基底上形成粉末混合物层，作为前体片。然后在前体片的粉末混合物层上干涂布平均颗粒直径1~50nm，优选5~30nm的第二种无机细颗粒，形成表面层。在本发明中，前体片上形成有无机细颗粒表面层



的中间产物称为层合片。

然后在压力下加热如此得到的层合片，以固定多孔连续树脂层，该树脂层在基底上由含有第一种无机细颗粒的粉末涂料组合物颗粒组成，而这些细颗粒分散在粉末涂料颗粒之间，并在其间形成至少部分间隔，
5 将由第二种无机细颗粒组成的表面层压在树脂层上，以将其固定在上面。

然而，可以分别进行粉末混合物层的固定和由第二种无机细颗粒组成的表面层的固定。这就是说，可以将粉末混合物干涂布在基底上，形成粉末混合物层，得到前体片，可以在压力下将此片加热，使粉末涂料组合物熔融，并固定在基底上，在基底上形成树脂层。然后，在树脂层
10 上干涂布第二种无机细颗粒，然后再次在压力下加热，将无机细颗粒固定在树脂层上，形成表面层。

由第二种无机细颗粒组成的表面层可以含有粘结剂和其它添加剂。特别是，表面层可以被固定在树脂层上作为油墨吸收层，当表面层含有
15 粘结剂时，固定得就更结实。该粘结剂没有特别的限制，而可以使用各种树脂，如形成粉末涂料组合物的树脂。

在上面提到的各种树脂中，当使用疏水树脂、水溶性树脂或它们的混合物作为粉末，使之与第二种无机细颗粒混合，并将得到的混合物被干涂布在作为油墨接受层的树脂层上，并且随后在压力下加热，将该第
20 二种无机细颗粒压在树脂层上，同时由粘结剂将其互相粘结在一起，藉此就把第二种无机细颗粒牢固地粘结在树脂层上。以每 100 份的重量第二种无机细颗粒计，粘结剂的用量一般为 1-200 重量份，优选 5-100 重量份。

然而，可以通过湿涂布，而不是上面叙述的干涂布任选地形成由第
25 二种无机细颗粒组成的表面层。这就是说，也可以将第二种无机细颗粒分散在一种介质中，优选是水性介质，比如水中，加入粘结剂，配制出涂料溶液，在树脂层上涂布此涂料溶液作为影象接受层，再将其干燥，从而形成由第二种无机细颗粒组成的表面层。当形成树脂层的粉末涂料组合物是不溶解或不溶胀时，可以使用非水溶剂（即有机溶剂）来制造
30 粘结剂。

当通过湿涂布在树脂层上形成由第二种无机细颗粒制造的表面层作为油墨接受层时，可以使用各种树脂，包括水溶性树脂作为胶乳。关于

胶乳，可以优选使用疏水树脂的胶乳，如（甲基）丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂、聚乙烯基缩醛树脂、环氧树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物树脂、聚乙烯树脂和聚丙烯树脂等。

如此得到的喷墨记录用影象接受片的厚度一般为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，优选 $2 \sim 80 \mu\text{m}$ ，特别优选 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。包括第二种无机细颗粒的表面层的厚度一般为 $10\text{nm} \sim 3 \mu\text{m}$ ，优选 $20\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。

图 4 表示本发明喷墨记录用影象接受片的一个优选实施方案的截面图。在基底 41 上粉末涂料组合物 42 的各颗粒形成多孔连续树脂层 45，而含有第一种无机细颗粒 43 的基本连续的膜 44 介入粉末涂料组合物的颗粒之间，在其间形成间隔，一部分第一种无机细颗粒 43 暴露在树脂层 45 的表面上。在树脂层 45 上进一步形成含有第二种无机细颗粒 46 的表面层 47。

第二种无机细颗粒优选是亲水的，优选亲水无机氧化物或碳酸盐细颗粒。然而可以任选地与疏水无机细颗粒一起使用亲水无机细颗粒。第二种无机细颗粒包括如上所述同样的第一种无机细颗粒。但第一种无机细颗粒和第二种无机细颗粒可以是相同的或不同的。

如上所述，本发明喷墨记录用影象接受片包括基底和基底上作为第一层的多孔连续树脂层，该树脂层包括粉末涂料组合物颗粒和一个基本连续的膜，其中包括第一种无机细颗粒，它介于或分散于粉末涂料组合物之间，在其间形成至少部分间隔，该片材还在树脂层上包括由第二种无机细颗粒组成的表面层。因此，当水基喷墨油墨粘接在影象接受片上时，油墨中的染料或颜料就迅速地被构成影象接受层表面层的第二种亲水无机细颗粒吸收和清除，由此能够形成高密度的影象。

再有，本发明的影象接受片具有一个多孔连续树脂层，该层包括粉末涂料组合物颗粒和基本连续的膜，它包括分散在粉末涂料组合物颗粒之间，并在含有第二种无机细颗粒的表面层之下的粉末涂料组合物颗粒之间，形成至少部分间隔的第一种无机细颗粒。因而，喷墨油墨中的水渗透穿过包括第二种无机细颗粒的表面层，并沿着包括在粉末涂料组合物颗粒之间的无机细颗粒组成的膜被迅速地吸收和清除，然后保留在影象接受层中。

这样，水不能达到基底，这就是说，即使基底是纸张也不会被弄湿。另一方面，水是被第一种无机细颗粒吸收和清除的，即使基底是合成树

脂膜，影象也不会模糊不清。

像在基底上干涂布粉末混合物一样，用各种方法将第二种无机细颗粒干涂布在树脂层上，而且特别优选使用静电喷涂法。

5 可以用静电喷涂法连续制造两层结构的这种喷墨记录用影象接受片，比如在基底上形成包括粉末混合物的树脂层、将其转移到第二个罩子下面、使用第二个喷枪在树脂层上干涂布第二种无机细颗粒、通过加热将第二种无机细颗粒压在树脂层上并固定，这如图 3 所述。

实施例

10 下面的各实施例进一步更详细地说明本发明，但不会对其范围构成限制。在下面的实施例中，除非另有说明，份数和百分比都是以重量计。

实施例 1

(制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

15 在 150~160℃下，在双螺杆熔融捏合机中，将 40 份饱和聚酯树脂（三菱人造丝公司制造的 FC-344）、30 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂（三井化学公司制造的 CPR-200）和 25 份白色着色剂（Isihara Sangyo 公司制造的二氧化钛，Taipake A220）熔融捏合 4 分钟。冷却以后，将得到的混合物研磨和分级，得到白色粉末涂料组合物，其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 95 份此白色粉末涂料组合物与 5 份亲水无水二氧化硅（Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 200，平均颗粒直径 12nm）混
20 合，得到白色的粉末混合物（无水二氧化硅含量：5%），用于静电喷涂法进行干涂布。

(制造喷墨记录用影象接受片)

25 用市售静电喷涂设备，将上述白色粉末混合物粘接到普通商品纸的整个表面上，然后加热熔融并进一步固定，形成厚度为 20 μm 的影象接受层，这样就得到了涂有粉末涂料组合物的片材。

30 将如此得到的片材的树脂层（只限树脂）浸入环氧树脂中，然后冷冻，制备厚度为 1000Å 的薄膜。用氧化钬将此薄膜染色，用碳强化，然后用透射电子显微镜观察。图 5 显示的是此片材树脂层截面的透射电子显微镜照片。在电子显微镜照片中，白色部分表示环氧树脂，而左侧部分是树脂层。区域 A 由聚酯树脂组成，区域 B 是苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂，颗粒 C 由二氧化钛组成，而区域 D 由二氧化硅细颗粒组成，它们基本呈连续膜的形式，分散在粉末涂料组合物的各个颗粒之间，这样在

粉末涂料组合物颗粒之间形成间隔。

(喷墨记录)

使用市售喷墨印刷机 (Epson 公司制造), 进行影象接受片的喷墨记录。结果能够迅速地得到高质量的记录影象。

5 (制造具有不同二氧化硅含量的影象接受片并评价其性能)

10 用与上面叙述的相同方法, 使用 40 份饱和聚酯树脂、30 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、0.3、1、3、8 或 12 份无水二氧化硅和白色着色剂, 使得总量为 100 份, 制备干涂布用白色粉末混合物, 其无水二氧化硅含量为 0.3、1、3、8 或 12%。使用由此得到的白色粉末, 制造喷墨记录用影象接受片, 并进行影象接受片的喷墨记录。

如此得到的各喷墨记录用影象接受片即使被弯曲时, 该影象接受层都不变化的情况下, 该影象接受层对基底的固定被评为优秀 (A), 而当影象接受层被弯曲时, 粉末会从影象接受片上剥离下来, 就评为不良固定 (B)。

15 对于每件影象接受片, 用密度计 (Konika 公司制造的 PDA-60) 测定喷墨记录形成的影象密度。结果, 若黄色和品红色的密度不小于 0.9, 而青色的密度不小于 0.5, 就评为优秀影象密度 (A), 而黄色和品红色的密度小于 0.9, 或青色的密度小于 0.5, 则评为不良影象密度 (B)。

20 再有, 用下面的操作程序检测喷墨记录时油墨对影象接受层的渗透率和油墨与影象接受层的固着状况。就油墨的渗透率而言, 若喷墨油墨渗透过影象接受层形成清晰的影象, 评价为优秀渗透率 (A), 若油墨不能够渗透过影象接受层且影象接受层排斥油墨, 就评价为不良渗透率 (B)。在表 1 中显示如上的结果。

表 1

	二氧化硅量 (%重量) *					
	0.3	1.0	3.0	5.0	8.0	12.0
影象密度	A	A	A	A	A	A
渗透率	B	A	A	A	A	A
固着性	A	A	A	A	A	B

25 *') 二氧化硅相对于粉末涂料组合物和二氧化硅总重量 (粉末混合物) 的比值

实施例 2

(制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

在 150~160℃下, 在双螺杆熔融捏合机中, 将 70 份苯乙烯-丙烯酸树脂 (三井化学公司制造的 CPR-200) 和 22 份白色着色剂 (Ishihara Sangyo 公司制造的二氧化钛, Taipake A550) 熔融捏合 4 分钟。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到白色粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 92 份此白色粉末涂料组合物与 8 份亲水无水二氧化硅 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 200CF, 平均颗粒直径 12nm) 混合, 得到白色粉末混合物 (无水二氧化硅含量: 8%), 用于静电喷涂法进行干涂布。

10 与实施例 1 中所述相同的方法, 使用 70 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、3 或 5 份无水二氧化硅和白色着色剂, 使得总重量为 100 份, 制备干涂布用白色粉末混合物, 其无水二氧化硅含量为 3%或 5%。

(制造喷墨记录用影象接受片)

15 用商用的静电喷涂设备, 将上述的白色粉末混合物粘接到普通商品纸的整个表面上, 然后加热熔融并进一步固定, 形成厚度为 20 μm 的影象接受层, 这样得到涂有粉末涂料组合物的片材。

(喷墨记录)

20 使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造), 进行如此得到的每种影象接受片的喷墨记录。结果任何一种影象接受片都能够迅速地得到高质量的记录影象。

用与实施例 1 相同的方法, 将影象接受层固定在基底上, 评价由喷墨记录形成的影象密度和喷墨记录时油墨对影象接受层的渗透率。结果任何一种影象接受片都被评价为 “A”。

实施例 3

(制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

25 在 150~160℃下, 在双螺杆熔融捏合机中, 将 70 份苯乙烯-丙烯酸树脂 (三井化学公司制造的 CPR-200) 和 22 份白色着色剂 (Ishihara Sangyo 公司制造的二氧化钛, Taipake A550) 熔融捏合 4 分钟。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到白色粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 92 份此白色粉末涂料组合物与 8 份亲水无水二氧化硅 (Nippon Aerosil 公司制造的氧化铝 C, 平均颗粒直径 13nm) 混合, 得到白色粉末混合物 (氧化铝含量: 8%), 用于静电喷涂法进行

干涂布。

用与实施例 1 中所述相同的方法，使用 70 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、3 或 5 份氧化铝和白色着色剂，使得总重量为 100 份，制备干涂布用白色粉末混合物，其氧化铝含量为 3%或 5%。

5 (制造喷墨记录用影象接受片)

用市售静电喷涂设备，将上述的白色粉末混合物粘接到普通商品纸的整个表面上，然后加热熔融并进一步固定，形成厚度为 20 μ m 的影象接受层，这样得到喷墨记录用的影像接受片材。

(喷墨记录)

10 使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造)，以如此得到的各影象接受片进行喷墨记录。结果在任何一种影象接受片的情况下，都能够迅速地得到高质量的记录影象。

用与实施例 1 相同的方法，将影象接受层固定在基底上，评价喷墨记录形成的影象密度和在喷墨记录时油墨对影象接受层的渗透率。结果
15 任何一种影象接受片都被评价为“A”。

实施例 4

(制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

在 150~160 $^{\circ}$ C 下，在双螺杆熔融捏合机中，将 70 份苯乙烯-丙烯酸树脂 (三井化学公司制造的 CPR-200) 和 22 份白色着色剂 (Ishihara
20 Sangyo 公司制造的二氧化钛，Taipake R550) 熔融捏合 4 分钟。冷却以后，将得到的混合物研磨和分级，得到白色粉末涂料组合物，其平均颗粒直径为 11.0 μ m。将 92 份此白色粉末涂料组合物与 8 份亲水无水二氧化钛 (Nippon Aerosil 公司制造的二氧化钛 P25，平均颗粒直径 21nm) 混合，得到白色粉末混合物 (二氧化钛含量：8%)，用于静电喷涂法进
25 行干涂布。

用与实施例 1 中所述相同的方法，使用 70 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂、3 或 5 份二氧化钛 (P25) 和白色着色剂，使得总重量为 100 份，制备干涂布用白色粉末混合物，其二氧化钛 (P25) 含量为 3%或 5%。

(制造喷墨记录用影象接受片)

30 用市售静电喷涂设备，将上述白色粉末混合物粘接到普通商品纸的整个表面上，然后加热熔融并进一步固定，形成厚度为 20 μ m 的影象接受层。

(喷墨记录)

使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造), 以如此得到的各影象接受片进行喷墨记录。结果在任何一种影象接受片的情况下, 都能够迅速地得到高质量的记录影象。

5 用与实施例 1 相同的方法, 将影象接受层固定在基底上, 评价喷墨记录形成的影象密度和在喷墨记录时油墨对影象接受层的渗透率。结果任何一种影象接受片都被评价为“A”。

对照实施例 1

10 将实施例 1 中制备的白色粉末涂料组合物溶解于甲乙酮中, 制备油基涂料组合物。用棒状涂布器将该组合物涂布在普通纸张上, 然后干燥, 得到喷墨记录用影象接受片。

用如实施例 1 相同的市售喷墨打印机进行影象接受片的喷墨记录。然而该影象接受层排斥喷墨油墨, 没有能够记录下影象。

实施例 5

15 (制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

在 150~160℃下, 在双螺杆熔融捏合机中, 将 50 份饱和聚酯树脂 (三菱人造丝公司制造的 FC-714) 和 45 份白色着色剂 (Ishihara Sangyo 公司制造的二氧化钛, Taipake A220) 熔融捏合 4 分钟。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到白色粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 95 份此白色粉末涂料组合物与 5 份亲水无水二氧化硅 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 200, 平均颗粒直径 12nm) 混合, 得到白色粉末混合物 (无水二氧化硅含量: 5%), 用于静电喷涂法进行干涂布。

(制造喷墨记录用影象接受片)

25 用市售静电喷涂设备, 将上述的白色粉末混合物粘接到普通商品纸的整个表面上, 形成树脂层。使用同样的设备, 将作为第二种无机细颗粒的亲水无水二氧化硅 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 200, 平均颗粒直径 12nm) 粘接到上述的树脂层上。然后将如此得到的层合片在压力下加热, 藉此将树脂层固定在普通纸张上。同时, 通过加压, 将第
30 二种无机细颗粒固定在树脂层上, 由此得到具有表面层的喷墨记录用影象接受片, 在厚度为 20 μm 的影象接受层上的厚度大约 1 μm 的表面层中由第二种无机细颗粒组成。

(喷墨记录)

使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造), 从由此得到的每种影象接受片进行喷墨记录。结果在任何一种影象接受片的情况下, 都能够迅速地得到高质量的记录影象。

5 对照实施例 2

以与实施例 5 相同的方法, 得到厚度 $20\mu\text{m}$ 的影象接受层上厚度大约 $3\mu\text{m}$ 的、带有由聚甲基丙烯酸甲酯颗粒组成的表面层的喷墨记录用影象接受片, 只是使用平均颗粒直径 150nm 的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒作为第二种无机细颗粒。

10 以与实施例 5 相同的方法, 进行该喷墨记录用影象接受片的喷墨记录。但该影象接受片排斥油墨, 没有能够记录上影象。

对照实施例 3

15 以与实施例 5 相同的方法, 得到在厚度 $20\mu\text{m}$ 的影象接受层上厚度大约 $50\mu\text{m}$ 的、具有由上述二氧化硅组成的表面层的喷墨记录用影象接受片, 只是使用平均颗粒直径 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的亲水二氧化硅作为第二种无机细颗粒。

20 以与实施例 5 相同的方法, 进行喷墨记录用影象接受片的喷墨记录。结果, 油墨没有被吸收到影象接受片上表面层的亲水二氧化硅颗粒中, 而是渗透过二氧化硅颗粒之间的空间。因此, 在影象接受片的最外表面上没有形成油墨点, 只是形成低密度的影象。在喷墨记录时, 没有形成高密度的影象, 乃至在该影象接受片的最外表面上没有形成油墨点。

实施例 6

(制备粉末涂料组合物)

25 将 80 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂(三洋化学工业公司制造的 Himer Uni-3000, 软化点: 98°C) 和 20 份亲水二氧化硅细颗粒 (Mizusawa 化学工业公司制造的 Mizukasil P-527, 平均颗粒直径: $1.6\mu\text{m}$) 熔融捏合。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到疏水树脂粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 $11.0\mu\text{m}$ 。将 100 份此疏水树脂粉末涂料组合物与 5 份亲水二氧化硅细颗粒 (Nippon Aerosil 公司制造, 平均颗粒直径 12nm) 搅拌混合, 得到粉末混合物。

(制造喷墨记录用影象接受片)

用市售静电喷涂设备, 将上述的粉末混合物喷洒到普通商品纸的整

个表面上，在压力下将此粉末混合物加热到大约 80~100℃，藉此将此粉末混合物固定在普通纸上。同时，粉末涂料组合物的颗粒相互融合，部分形成颗粒之间具有间隔的厚度为 20 μm 的树脂层作为影象接受层。这样得到了喷墨记录用影象接受片。

5 (喷墨记录特性)

使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造的 PM-750C)，进行喷墨记录用影象接受片的喷墨记录，然后检测油墨的吸收率和显色性能。按照下述方法检测油墨的吸收率。在记录纸上喷墨记录下日本标准协会定义的彩色图形，刚刚记录完毕，立即用指尖接触该影象。如果油墨没有粘在指尖上，就评价为“良”，而油墨部分粘在指尖上，就评价为“差”。通过用 Macbeth 密度仪 (型号 RD-914) 测定最浓密部分的密度来检测油墨的显色性能。结果显示在表 2 中。

10 实施例 7

用与实施例 6 相同的方法，只是熔融捏合 80 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂和 20 份亲水碳酸钙细颗粒 (Yonesho Sekkai Kogyo Co. 制造的 ED-V，平均颗粒直径：5.0 μm)，制备粉末混合物，使用该粉末混合物制备喷墨记录用影象接受片。用与实施例 6 相同的方法，检验油墨的吸收率和显色性能。结果显示在表 2 中。

15 对照实施例 4

20 以实施例 6 相同的方法，只是熔融捏合 90 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂和 10 份亲水二氧化硅细颗粒 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 50，平均颗粒直径：30nm)，制备粉末混合物，以及使用该粉末混合物制备喷墨记录用影象接受片。用与实施例 6 相同的方法检验油墨的吸收率和显色性能。结果显示在表 2 中。

25 实施例 8

将 93 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂 (三洋化学工业公司制造的 Himer Uni-3000，软化点：98℃) 和 7 份吸水树脂 (用部分交联的含有钠盐的聚丙烯酸制备，平均颗粒直径：6.0 μm) 熔融捏合。冷却以后，将得到的混合物研磨和分级，得到疏水树脂粉末涂料组合物，其平均颗粒直径为 11.0 μm。然后，将 100 份此疏水树脂粉末涂料组合物与 5 份亲水二氧化硅细颗粒 (Nippon Aerosil 公司制造，平均颗粒直径 12nm) 搅拌混合，得到粉末混合物。然后，使用此粉末混合物制备喷墨记录用影象



接受片。用与实施例 6 相同的方法，检验油墨的吸收率和显色性能。结果显示在表 2 中。

实施例 9

(制备粉末涂料组合物)

5 将 80 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂(三洋化学工业公司制造的 Himer Uni-3000, 软化点: 98℃) 和 20 份亲水二氧化硅细颗粒 (Mizusawa 化学工业公司制造的 Mizukasil P-527, 平均颗粒直径: 1.6 μm) 熔融捏合。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到疏水树脂粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 100 份此疏水树脂粉末涂料组合物与 5 份亲水二氧化硅细颗粒 (200, Nippon Aerosil 公司制造, 平均颗粒直径 12nm) 搅拌混合, 得到粉末混合物。

(制造喷墨记录用影象接受片)

15 用市售静电喷涂设备, 将上述的粉末混合物喷洒到普通商品纸的整个表面上, 在压力下将此粉末混合物加热到大约 80~100℃, 藉此将此粉末混合物固定在普通纸张上。同时, 粉末涂料组合物的颗粒相互融合, 部分形成在颗粒之间具有间隔的厚度为 20 μm 的树脂层作为影象接受层。这样制得喷墨记录用影象接受片。

20 然后, 将亲水二氧化硅细颗粒 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 380, 平均颗粒直径: 7nm) 喷在此油墨接受层上, 并在压力下将亲水二氧化硅细颗粒加热到 80~100℃, 藉此将由亲水二氧化硅细颗粒组成的, 厚度 3 μm 的表面层固定在油墨接受层上, 这样得到喷墨记录用影象接受片。

(喷墨记录特性)

25 使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造的 PM-750C), 进行喷墨记录用影象接受片的喷墨记录, 然后检测油墨的吸收率和显色性能。按照下述方法检测油墨的吸收率。在记录纸上喷墨记录下日本标准协会定义的彩色图形, 在刚刚记录完毕, 立即用指尖接触该影象。如果油墨没有粘在指尖上, 就评价为“良”, 而油墨部分粘在指尖上, 就评价为“差”。通过用 Macbeth 密度仪 (型号 RD-914) 测定最浓密部分的密度来检测油墨的显色性能。结果显示在表 2 中。

表 2

吸收率

影象密度



		黄	品红	青	黑
实施例 6	良	1.10	1.13	0.61	1.49
实施例 7	良	1.11	1.13	0.59	1.48
对照实施例 4	差	0.80	0.83	0.40	1.11
实施例 8	良	1.12	1.15	0.59	1.48
实施例 9	良	1.20	1.19	0.65	1.49

实施例 10

(制备粉末涂料组合物和粉末混合物)

将 100 份苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂 (三洋化学工业公司制造的 Himer Uni-3000, 软化点: 98°C) 和 30 份聚环氧乙烷聚环氧丙烷 (Sumitomo Seika 公司制造的 CP-2000) 作为水溶性树脂, 在 150~160°C 的温度下, 在双螺杆熔融捏合机中熔融捏合 4 分钟。冷却以后, 将得到的混合物研磨和分级, 得到白色的粉末涂料组合物, 其平均颗粒直径为 11.0 μm。将 95 份此白色粉末涂料组合物与 5 份亲水无水二氧化硅细颗粒 (Nippon Aerosil 公司制造的 Aerosil 200, 平均颗粒直径 12nm) 混合, 得到白色粉末混合物 (无水二氧化硅含量: 5%), 用静电喷涂方法进行干涂布。

(制造喷墨记录用影象接受片)

用市售静电喷涂设备, 将上述的白色粉末混合物粘结到普通商品纸的整个表面上, 然后加热熔融, 进一步固定, 形成厚度 20 μm 的影象接受层, 由此得到喷墨记录用影象接受片。

15 (喷墨记录特性)

使用市售喷墨打印机 (Epson 公司制造的 PM-750C), 进行喷墨记录用影象接受片的喷墨记录, 然后检测油墨的吸收率和显色性能。按照下述方法检测油墨的吸收率。在记录纸上喷墨记录下日本标准协会定义的彩色图形, 刚刚记录完毕, 立即用指尖接触该影象。如果油墨没有粘在指尖上, 就评价为“良”, 而油墨部分粘在指尖上, 就评价为“差”。通过用 Macbeth 密度仪 (型号 RD-914) 测定最浓密部分的密度来检测油墨的显色性能。结果显示在表 3 中。

实施例 11

25 用与实施例 10 相同的方法制备白色粉末混合物 (无水二氧化硅含量: 5%), 只是用聚乙烯醇 (Kuraray 公司制造的 PVA-117) 代替聚环氧乙烷聚环氧丙烷作为水溶性树脂, 然后使用此白色粉末混合物制备在市



售普通纸上厚度为 $20\mu\text{m}$ 的喷墨记录用影象接受片。在进行喷墨记录后，用与实施例 10 相同的方法检验油墨的吸收率和显色性能。结果显示在表 3 中。

实施例 12

- 5 用与实施例 10 相同的方法制备白色粉末混合物（无水二氧化硅含量：5%），只是用羟乙基纤维素（Sumitomo Seika 公司制造的 AH-15）代替聚环氧乙烷聚环氧丙烷作为水溶性树脂，然后使用此白色粉末混合物制备在市售普通纸上厚度为 $20\mu\text{m}$ 的喷墨记录用影象接受片。在进行喷墨记录后，用与实施例 10 相同的方法检验油墨的吸收率和显色性能。
- 10 结果显示在表 3 中。

表 3

	吸收率	影象密度			
		黄	品红	青	黑
实施例 10	良	1.14	1.17	0.63	1.52
实施例 11	良	1.12	1.15	0.62	1.51
实施例 12	良	1.13	1.16	0.62	1.50

说明书附图

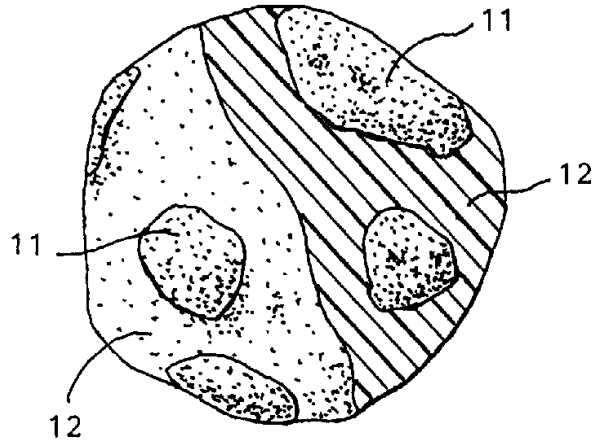


图 1

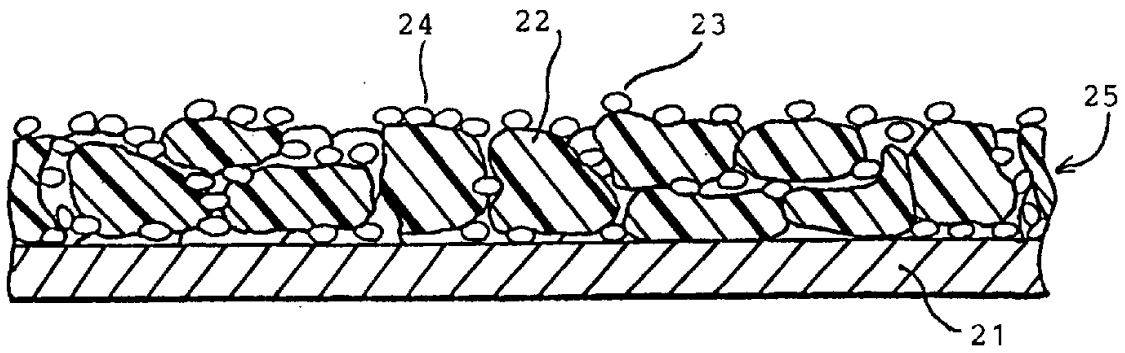


图 2

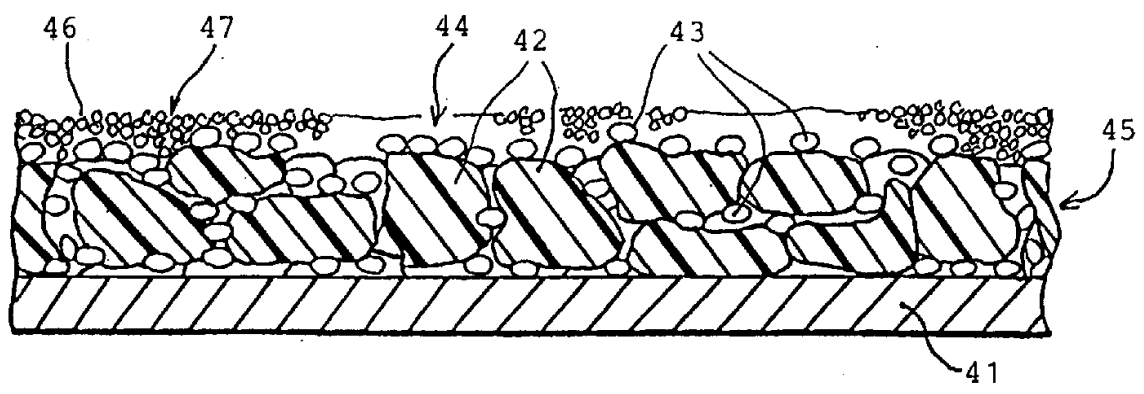


图 4



1 μ m

图 5