

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B41M 5/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810812.4

[45] 授权公告日 2006年8月30日

[11] 授权公告号 CN 1272185C

[22] 申请日 2002.5.23 [21] 申请号 02810812.4

[30] 优先权

[32] 2001.5.30 [33] JP [31] 162314/2001

[86] 国际申请 PCT/US2002/016437 2002.5.23

[87] 国际公布 WO2002/096657 英 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 武田康之

审查员 梁 鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

图像记录介质

[57] 摘要

提供一种图像记录介质，这种介质用染料油墨和颜料油墨进行印刷都能形成高质量图像，不会发生泛黄(色调偏移)现象。此图像记录介质具有透气性微孔载体，其表面和微孔制成有亲水性，在载体表面上提供一油墨接受层，该层包含胶粘剂和凝结剂，其特征在于油墨接受层包含分子中具有阳离子官能团的阳离子有机低聚物或分子中具有阳离子官能团的阳离子聚合物作为凝结剂。

- 1.一种图像记录介质，包括：
- (i)具有透气性微孔的载体，其表面和微孔制成有亲水性，(ii)在上述载体表  
5 面上的油墨接受层，该层包含胶粘剂和凝结剂，  
其特征不在于，以所述胶粘剂为 100 重量份计，所述油墨接受层包含 1-40  
重量份分子中具有阳离子官能团的阳离子有机低聚物或分子中具有阳离子官  
能团的阳离子聚合物作为所述的凝结剂。
- 2.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述阳离子低聚物或聚  
10 合物的阳离子官能团是选自下列的至少一种阳离子官能盐基团：铈盐、磷盐、  
季铵盐和吡啶盐。
- 3.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述载体包含无定形二  
氧化硅颗粒，为所述载体的表面和微孔提供亲水性。
- 4.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于，所述油墨接受层包括：  
15 (ii-1)基层，具有面对载体的背面和在背面反面的正面，(ii-2)上层，包含所  
述凝结剂，其一部分浸渍在所述基层中，位于靠近所述基层的正面，所述凝结  
剂包含所述有机低聚物，或所述阳离子聚合物。
- 5.如权利要求 4 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层的胶粘  
剂包含一种离子改性的聚合物。
- 20 6.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层的胶粘  
剂是聚氨酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-  
丙烯腈共聚物、聚酰胺、丙烯酸类聚合物、聚酯或离子改性聚合物。
- 7.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层的胶粘  
剂是阳离子改性的聚氨酯或阳离子改性的聚酯。
- 25 8.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层包含重  
均分子量在 500-10,000 范围的阳离子有机低聚物。
- 9.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层包含重  
均分子量在 10,000-1,000,000 范围的阳离子聚合物。
- 10.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层包含主  
30 链中有多胺、聚氨酯、聚脲、聚酯或聚氧化烯醚的阳离子有机低聚物或聚合物。
- 11.如权利要求 1 所述的图像记录介质，其特征在于所述油墨接受层还包含  
阴离子有机低聚物，所述阴离子有机低聚物具有(i)包含聚氨酯、聚脲、聚酯或

聚氧化烯醚的主链, (ii)阴离子官能团, 选自羧酸盐基团、磺酸盐基团、磷酸酯盐基团。

12.如权利要求1所述的图像记录介质, 其特征在于所述载体包含聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯-1、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、聚酯、共聚物聚酯或它们的混合物。

13.如权利要求1所述的图像记录介质, 其特征在于所述载体的孔隙率为20-80 体积%。

14.如权利要求1所述的图像记录介质, 其特征在于所述载体表面和微孔在涂布所述油墨接受层之前已涂布表面活性剂。

15.如权利要求1所述的图像记录介质, 其特征在于所述载体的孔隙率为10-90 体积%。

## 图像记录介质

## 5 技术领域

本发明涉及用印刷方法例如喷墨印刷法记录油墨图像的图像记录介质。具体言之，本发明涉及对颜料油墨和染料油墨都适用并且能记录高质量图像的图像记录介质。

## 10 背景技术

已知一种图像记录介质，它包括具有透气性微孔的载体即多孔载体，可用作例如喷墨印刷纸的图像记录介质，所述载体的背面和微孔是亲水性的。在US-A-560750、WO99/03685和WO01/10650揭示了这类图像记录介质。

例如，WO99/03685公开了一种图像记录介质，该介质中有表面活性剂和多价金属盐，这两种物质包含在作为载体的多孔膜的微孔中。由于表面活性剂使微孔内壁具有了亲水性，施加了含多价金属盐的液体后，该多价金属盐就固定在微孔中。油墨印刷(或记录)上去时，油墨就固定在载体表面上。

在载体上可提供一层油墨接受层。因此，油墨中所含的颜料就留在油墨接受层的起固定作用表面上，能有效防止颜料向孔隙中迁移，提高着色和快干性能。WO01/10650(相应于JP-2001-47734 A)提出了使用含有水溶性盐和有机胶粘剂的层作为在具有透气性微孔的载体上形成的油墨接受层。

当在介质表面(油墨接受层的表面)上施加油墨(通过印刷)时，油墨接受层中的水溶性盐就起凝结剂的作用，使油墨接受层上的颜料快速凝结(或固定)。因此，有效防止了颜料迁移到介质内的孔隙中，提高快干性能。

有机胶粘剂的作用是以有效方式将粘结剂固定(或结合)在油墨接受层中。因此，通过水溶性盐的凝结作用和胶粘剂的粘合作用的协同效应，有效提高了固定的油墨图像的防水性。

凝结剂用量一般为每100重量份胶粘剂聚合物有1-70重量份凝结剂。

JP-A-10-86505揭示了一种油墨印刷纸，其制造方法是在普通纸或涂覆纸上施涂包含特定阳离子聚氨酯低聚物的用于喷墨印刷纸的防水剂，但是这种印刷纸并不是具有其表面和微孔为亲水性的载体的图像记录介质。当使用一种纸作为喷墨印刷介质时，会出现诸如由于印刷后水的粘性而造成染料污迹的问题。所以，下面就探讨

防水剂的使用问题。

已知阳离子树脂如双氰二胺缩合物、聚胺和聚乙烯亚胺可作为防水剂，但它们还存在一些缺陷，如防水性不足、色调会改变、纸张的白色部分会泛黄、油墨污渍。阳离子氨基甲酸酯低聚物能提高印刷图像的防水性，在使用染料  
5 油墨印刷纸张时能基本上防止色调变化以及纸张白色部分的泛黄。

阳离子氨基甲酸酯低聚物制备方法如下：使下列化合物(A)、(B)和(C)进行加聚反应获得聚氨酯，再用酸中和聚氨酯上的至少一部分叔胺基，或用季铵  
10 化剂使至少一部分叔胺基季铵化：

(A)具有至少两个能与异氰酸酯基反应的活性氢原子的多元醇，分子量为  
10 300-5,000；

(B)二元醇、三元醇、有一个叔胺基的二胺或三胺，分子量小于 300；

(C)有至少两个异氰酸酯基团的有机异氰酸酯。

根据此 JP-A 公开的详细描述，阳离子氨基甲酸酯低聚物的重均分子量小  
15 于 10,000(约 1,000 至 8,000)。

近来，用手指操作来切换颜料油墨和染料油墨类型用于印刷的大型喷墨印  
20 刷机已经商业化。因此，这种喷墨印刷机的用户自然要求能用这两种油墨印刷而不改变所用的图像记录介质。然而，在常规记录介质上很难既用染料油墨又用颜料油墨都能印刷出高质量的图像。

例如，若用的是上述含有水溶性盐和有机胶粘剂的油墨接受层，用颜料油  
20 墨能够印刷出优良品质的图像，但色调容易变化，因此彩色印刷图像的颜色会向黄色调转变。

含有阳离子氨基甲酸酯低聚物的喷墨印刷纸可以用染料油墨良好地进行  
25 印刷。然而，在用颜料油墨进行印刷时，印刷部位的污渍现象会明显发生。部分原因是油墨中的着色组分(颜料)会迁移到介质内部的孔隙中。

#### 发明内容

本发明提供一种图像记录介质，该介质包括(i)具有透气性微孔的载体，此  
30 载体的表面和微孔制成亲水性，(ii)在上述载体表面上的油墨接受层，该层包含胶粘剂和凝结剂，其特点是所述油墨接受层中含有分子中具有阳离子官能团的  
阳离子有机低聚物或分子中具有阳离子官能团的阳离子聚合物作为凝结剂。

本发明的图像记录介质包括其表面和微孔为亲水性的多孔载体，以及在所  
述载体表面上的油墨接受层，该层包含胶粘剂和是阳离子低聚物或聚合物的凝  
结剂。因

此，用染料油墨和颜料油墨都能印刷高质量的图像，不会发生泛黄(色调偏移)或印刷品上的明显污渍现象。所以，本发明提供一种能满足用户对既能用染料油墨也能用颜料油墨印刷的介质要求的图像记录介质。

因此，本发明一个目的是提供一种能满足用户对既能用染料油墨也能用颜料油墨印刷，且不需要更换所用的图像记录介质类型的要求的图像记录介质。

更具体而言，本发明目的是提供一种用染料油墨和颜料油墨都能印刷出高质量图像，并不发生泛黄(色调偏移)以及油墨明显污渍现象的图像记录介质。

使用水溶性盐作为凝结剂时，若用染料油墨印刷，色调会变化。如 JP-A-10-86505 揭示的，阳离子有机低聚物是优良的防水剂，能提高用染料油墨形成的图像质量。然而，阳离子有机低聚物本身其凝结作用比水溶性盐基的凝结剂差些。所以，应该进一步改进阳离子有机低聚物，能使油墨接受层表面的颜料快速凝结，从而防止颜料迁移到载体内部的孔隙中。

本发明提供了一种图像记录介质，包括：

(i)具有透气性微孔的载体，其表面和微孔制成有亲水性，(ii)在上述载体表面上的油墨接受层，该层包含胶粘剂和凝结剂，

其特征在于，以所述胶粘剂为 100 重量份计，所述油墨接受层包含 1-40 重量份分子中具有阳离子官能团的阳离子有机低聚物或分子中具有阳离子官能团的阳离子聚合物作为所述的凝结剂。

在本发明的一个优选实例中，所述油墨接受层包含重均分子量在 10,000-1,000,000 范围的阳离子聚合物。

#### 具体实施方式

根据本发明，使用具有亲水性表面和微孔的载体，来弥补用颜料油墨进行印刷时阳离子有机低聚物出现的弱点，，因此提高了介质与颜料油墨的相容性。

这样的协同作用详情目前还不清楚，但可以认为是如下理由：

一般，要提高凝结作用，具有高离子解离性能的低分子量化合物是有利的，如水溶性盐。该化合物的分子量对每单位体积离子接受层上能解离的离子数目有影响。因此，离子解离性能低的阳离子有机低聚物不能提高凝结作用。另一方面，用染料油墨的印刷品随解离离子数目增加而更容易发生泛黄。这可能是因为在染料与离子反应，形成似配合物物质的配合物，因此光的吸收波长偏移。因此，从防止泛黄考虑，阳离子有机低聚物比水溶性盐更好。可以用亲水性多

孔载体弥补阳离子有机低聚物在凝结作用方面的弱点。当油墨分散介质能保留在印刷部位很长时间时，抑制了阳离子有机低聚物对于颜料的凝结反应，因为，有机低聚物与颜料的相互作用小于水溶性盐。可以认为，亲水性多孔载体能快速吸收印刷油墨的分散介质，从而具有提高快干性能并加速有机低聚物与颜料的凝结反应的作用。

5 油墨接受层可以是个包含胶粘剂聚合物和阳离子聚合物(或低聚物)混合物的单一层。较好的是，油墨接受层具有如下所述两层的层叠结构：

即，油墨接受层包括(ii-1)一个基层，它的背面对着载体，还有个背对此背面的正面，含有胶粘剂；和 (ii-2)一个上层，它包含凝结剂，其一部分浸渍在  
10 基层中，位于靠近基层的正面。

使用这样的油墨接受层时，能更有效地提高防止用染料油墨和颜料油墨的印刷品中泛黄和污渍的作用。

### 凝结剂

5 凝结剂是一种分子中有阳离子官能团的阳离子有机低聚物(阳离子低聚物)，或分子中有阳离子官能团的阳离子有机聚合物(阳离子聚合物)。

阳离子低聚物具有在低分子量凝结剂如水溶性盐和聚合物之间的中间分子量。阳离子低聚物的重均分子量一般为 500-10,000。

所用的阳离子低聚物或聚合物具有至少一个阳离子官能团，选自含氮阳离子官能团、硫盐(如-S<sup>+</sup>R<sub>2</sub>·X<sup>-</sup>，其中，R 是甲基或氢原子，X 是卤素离子)和磷盐(如-P<sup>+</sup>R<sub>2</sub>·X<sup>-</sup>，其中，R 是甲基或氢原子，X 是卤素离子)。

含氮阳离子官能团是选自下列的至少一种基团：胺盐、季铵盐(如-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>·X<sup>-</sup>，其中，R 是甲基或氢原子，X 是卤素离子)、吡啶盐(如-N<sup>+</sup>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·X<sup>-</sup>，其中，X 是卤素离子)和多亚乙基多胺(如-NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>m</sub>H，其中，m 是 2-4 的数目)。

15 当阳离子低聚物或聚合物在与胶粘剂聚合物的混合物包含在油墨接受层中时，在其分子中宜包含至少一个选自下列的阳离子盐官能团：硫盐、磷盐、季铵盐和吡啶盐。这样的阳离子盐官能团有利于防止泛黄，因为它们具有中等的离子解离性能，还具有凝结作用，使得在亲水性多孔载体情况下用颜料油墨印刷时能防止污渍现象。当油墨接受层的胶粘剂包含一种离子改性聚合物，尤其是具有阴离子官能团的聚合物时，此阳离子聚合物不会与用来形成油墨接受层的涂料中的离子改性聚合物相互作用，因此，此阳离子聚合物能保持稳定分散或溶解状态，不发生凝结。从这点考虑，特别优选具有季铵盐的聚合物或低聚物。

25 作为阳离子聚合物，可以使用主链中包含多胺、聚氨酯、聚脲、聚酯或聚氧化烯醚的聚合物，这些聚合物各自在其分子中含有阳离子官能团。同样，主链中包含多胺、聚氨酯、聚脲、聚酯或聚氧化烯醚，并且各自在分子中含有阳离子官能团的低聚物可以用作阳离子低聚物。

本发明中要使用的阳离子聚氨酯可通过常规合成聚氨酯的方法制备。例如，通过多异氰酸酯与包含具有阳离子官能团如季铵基团的多元醇的多元醇混合物反应来制备。

30 当阳离子官能团是季铵基团时，阳离子聚氨酯可以通过使前体季铵化来制备，所述前体是通过(1)分子中具有活性氢和叔胺基团的化合物与多元醇的混合物与(2)多异氰酸酯进行反应制备。这样的反应可按照如下过程进行：

首先，在一反应器中加入具有至少两个与异氰酸酯基团能反应的活性氢原子的多元醇作为形成主链的原料低聚物和不含活性氢的溶剂，该反应器已用氮气进行了置换。多元醇的重均分子量通常为 300-5,000。

5 然后，在该反应器中加入具有至少两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯，在 60°C 或更高温度加热数小时，使多异氰酸酯与原料低聚物反应。将此反应中获得的反应产物冷却至 50°C 或更低，在该反应产物中加入含有活性氢和叔胺基的含胺基化合物。将此混合物再加热，在 60°C 或更高温度反应数小时。获得作为阳离子低聚物前体的聚氨酯预聚物。可以使用各自分子中具有活性氢和叔胺基的二醇、三醇、二胺或三胺作为含胺基化合物。这种化合物的重均分子量一般小于 300。

10 将获得的聚氨酯预聚物与一种酸反应，使叔胺基季铵化。

最后，在总反应混合物中加入过量的水，使未反应的异氰酸酯基团失活(kill)，随后在大约 50°C 进行后反应数小时，获得含要求的阳离子低聚物(阳离子聚氨酯低聚物)的水溶液。

15 上述多元醇的例子包括：聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇、双酚 A 和环氧丙烷的加聚物、双酚 S 和环氧丙烷的加聚物、己二酸基聚酯、间苯二甲酸基聚酯。

上述含胺基化合物的例子包括：N-甲基-N,N-二乙醇胺、N-乙基-N,N-二乙醇胺、N-异丁基-N,N-二乙醇胺、三乙醇胺、甲基亚胺基二丙胺、丁基亚胺基二丙胺、三(2-胺基乙基)胺。

20 作为多异氰酸酯，可以使用常用来合成聚氨酯的那些多异氰酸酯。常用的多异氰酸酯例子，包括脂族二异氰酸酯，如丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、十二烷基二异氰酸酯、三甲基己二异氰酸酯。

用于本发明的阳离子聚合物的具体例子有：含季铵盐基团的阳离子聚胺(以商品名 NEOFIX®IJ-450 从 NIKKAChemical Co., Ltd. 购得)和阳离子聚酰胺(以商品名 WS SERIES® 从 NIPPON PMC Co., Ltd. 购得)。

25 用于本发明的阳离子低聚物的具体例子有：含季铵盐基团的阳离子聚氨酯(以商品名 NEOFIX®IJ-150 从 NIKKAChemical Co., Ltd. 购得)、含季铵盐基团的有机低聚物(以商品名 Emcol®CC-9、Emcol®CC-36 或 Emcol®CC-42 从 Witco Chemical 购得)。

30 在油墨接受层中作为凝结剂的阳离子低聚物或聚合物含量，以胶粘剂聚合物为 100 重量份计，一般为 1-40 重量份，较好为 3-35 重量份，最好 5-30 重量份。阳离子低聚物或聚合物含量太低时，凝结活性下降，在颜料油墨的印刷品上会出现油墨图像污渍。当该含量太高时，在染料油墨的印刷品上会出现泛黄。

可以同时使用阳离子低聚物或聚合物和阴离子有机低聚物，只要不损害本发明

的效果。阴离子有机低聚物具有包含聚氨酯、聚脲、聚酯或聚氧化烯醚和一种阴离子官能团的主链。阴离子官能团的例子有：羧酸盐基团、磺酸盐基团、磷酸酯盐基团。

还可以使用两性低聚物，如甜菜碱或磺基甜菜碱低聚物。

- 5 与阳离子低聚物或聚合物一起使用的阴离子低聚物的重均分子量一般为 500-8,000。

### 载体

载体可以是具有透气性微孔的薄膜或片材(这里统称为“多孔膜”),其表面和微孔制成具有亲水性。多孔膜的种类不限,只要能得到上述效果,在图像记录介质中常规使用的任何载体都可使用。例如,较好使用延伸树脂膜如 TESLIN®多孔膜(PPG Industries 的延伸多孔树脂膜)。

按照 Gurley 渗透性测试仪,多孔膜的渗透性一般为 10-3,000 秒/100 毫升,较好 50-2,500 秒/100 毫升,最好 100-2,000 秒/100 毫升。

- 15 在此, Gurley 渗透性是按照 JIS P-8117-1980,用 Gurley 渗透性测试仪测定,以 100 毫升空气通过样品所需时间(秒)表示的值。

多孔膜材料的例子包括:聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯-1、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、聚酯、共聚物聚酯等。它们可以以两种或多种的混合物使用。从防水性和成本考虑,其中较好是通常的树脂如聚烯烃(如聚丙烯、高密度聚乙烯)。

多孔膜中还可含有无机细粉末,为的是提高薄膜的孔隙率。无机细粉末例子包括:碳酸钙、氧化铝、煅烧粘土、二氧化硅等。细粉末的粒度一般为 0.3-10 微米,较好 0.8-5 微米。此外,多孔膜还可含有其他添加剂,如热稳定剂、UV 吸收剂、分散剂、抗静电剂、抗氧化剂、油(如矿物油)等。

- 25 多孔膜可通过拉伸包含上述树脂以及可用的无机细粉末和其他添加剂的组合物来制备。拉伸设备的例子包括:吹胀薄膜成形机、配备有内心轴的吹胀成形机、配备有拉幅机或纵向延伸辊和拉幅机的 T 型模薄膜成形机。可以进行单轴或双轴拉伸。

多孔膜的孔隙率(即薄膜总体积中孔隙总体积的百分数)一般为 10-90 体积%,较好 20-80 体积%。当孔隙率太低时,记录介质的快干性能变差。当孔隙率太高时,载体的坚实性(机械强度)下降,使记录介质不能顺利供给和取出。

30 在垂直于薄膜壁厚方向(即延伸薄膜的水平方向)的截面上测得的孔隙直径一般为 0.01-3 微米,较好 0.02-2 微米,更好 0.03-1 微米。

载体的总厚度为 30-1,000 微米, 较好 50-500 微米。当载体厚度太薄时, 油墨干燥性能会变差。当厚度太大时, 记录介质处理会不方便。本发明的图像记录介质可以用各种类型的喷墨印刷机进行印刷, 但厚度太大的介质不能用某些印刷机进行印刷。

- 5 本发明的一个较好实施方式中, 载体的表面和微孔用表面活性剂处理而获得亲水性。在形成油墨接受层时, 在形成油墨接受层的涂料中加入表面活性剂, 然后将此涂料施涂在载体表面上, 就可以这样进行亲水性处理。然而, 在形成油墨接受层之前进行这样的亲水性处理为好。

10 首先, 将含表面活性剂的液体施加到载体表面上, 或将载体浸在含表面活性剂的液体中, 使载体的表面和微孔成为亲水性的。然后, 将含胶粘剂树脂和阳离子低聚物的液体施加在经亲水性处理的载体表面, 形成油墨接受层。这种方法容易制造具有快速干燥性能的图像记录介质。

表面活性剂可以是阴离子、阳离子、两性或非离子型表面活性剂中的任一种。阴离子表面活性剂包括羧酸盐型、磺酸盐型和磷酸盐型。阳离子表面活性剂包括胺盐型和季铵盐型。两性表面活性剂包括甜菜碱型和磺化甜菜碱型, 非离子表面活性剂包括聚氧化烯型(如聚乙二醇)、山梨聚糖型和山梨糖醇型。

当通过施涂并干燥含表面活性剂的液体来进行亲水性处理时, 其液体介质较好是水或醇类如乙醇。表面活性剂在液体中的浓度一般为 1-30 重量%, 较好为 5-25 重量%。

20 可以使用常规的涂布设备如绕线棒涂布机、刮刀涂布机、辊涂布机、口模式涂布机作为施涂装置。

当整个多孔薄膜或靠近薄膜表面的部分含有相当大量无定形二氧化硅颗粒, 提供载体亲水性时, 用表面活性剂进行的亲水性处理可以省略。二氧化硅颗粒粒度一般 0.3-10 微米, 较好 0.8-5 微米。以薄膜总重量为基准计, 二氧化硅颗粒含量一般 30-60 重量%, 较好 35-55 重量%。

### 图像接受层

30 图像接受层的胶粘剂聚合物的例子包括: 聚氨酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、聚酰胺、丙烯酸类聚合物、聚酯等。较好的是, 使用离子改性聚合物。离子改性聚合物与阳离子低聚物或聚合物协同, 将颜料或染料留在载体的印刷区域, 并具有提高防止污渍作用的功能。从这种观点看, 较好是离子改性聚合物和阳离子聚合物的组合。通常, 使用可水分散的离

子改性聚合物。

较好用于本发明的离子改性聚合物是一种阳离子改性聚合物，如阳离子改性聚氨酯、阳离子改性聚酯。含阳离子干燥聚合物的油墨接受层涂布特别有利于提高喷墨印刷的图像的防水性。

- 5 离子改性聚合物的一个具体例子是 JP-A-10-181189 中揭示的离子改性聚氨酯，这种聚合物包含其分子中具有磺酸基的聚氨酯与表氯醇-聚酰胺的混合物。表氯醇-聚酰胺可通过己二酸和二亚乙基三胺脱水缩合制备。分子中有磺酸基的聚氨酯可通过使分子中具有磺酸基的第一种二醇、分子中没有磺酸基的第二种二醇和二异氰酸酯进行聚合来制备。第一种二醇可通过二甲基硫代间苯二酸钠与一种二醇的酯交换来
- 10 制备。

市售的离子改性聚合物的具体例子有：PATERACOL®IJ-170(含阳离子改性聚氨酯和无机细粉末的涂料)和 PATERACOL®IJ-21(含阳离子改性聚氨酯但没有无机细粉末的涂料)，都可从 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.购得。

- 15 油墨接受层较好的含有无机细粉末，以提高油墨接受层的孔隙率，并进一步改善油墨干燥性能。可以使用碳酸钙、氧化铝、煅烧粘土、二氧化硅(包括无定形二氧化硅)作为无机细粉末。细粉末的粒度一般为 0.3-10 微米，较好 0.8-5 微米。

无机细粉末的用量，以胶粘剂总重量为 100 重量份计，为 15-65 重量份，较好 25-55 重量份。无机细粉末量太小时，油墨干燥性能得不到改善。无机细粉末量太大时，油墨接受层的机械强度不足。

- 20 油墨接受层还可以包含其他添加剂，如热稳定剂、UV 吸收剂、分散剂、抗静电剂、抗氧化剂。

油墨接受层可以通过在载体表面施涂含阳离子低聚物和胶粘剂聚合物的液体，然后干燥该液体形成。这种情况下，溶剂宜用水或醇类。

- 25 或者，先形成含胶粘剂的层，然后，施涂含凝结剂如阳离子聚合物的液体，然后干燥形成油墨接受层。具体是，当凝结剂是成膜性能好的材料如阳离子聚合物时，容易形成至少部分上层浸渍在基层中的油墨接受层。即，首先，形成含有用于基层的胶粘剂聚合物的基层，然后在该基层上施涂含凝结剂的涂料，然后干燥形成含凝结剂的上层，使该上层位于靠近基层的表面。当先形成了含胶粘剂的层(基层)后，就在这一层上施涂含凝结剂的涂料，凝结剂就位于接受油墨的油墨接受层的表面部分
- 30 上，因此，有利于提高凝结剂的效果。这样情况下，较好的是，使基层含有无机细粉末，使至少一部分上层容易浸渍在基层中。

图像接受层的形成方法中使用的涂布装置，有常规的涂布设备，如绕线棒涂布

机、刮刀涂布机、辊式涂布机、口模式涂布机等。

用于上层的涂料中包含的阳离子低聚物(聚合物)浓度一般为 0.5-30 重量%，较好 1-25 重量%。

5 图像接受层的总厚度可以在较宽范围不同。一方面，油墨接受层宜具有相当大的厚度，以防止油墨图像模糊。另一方面，油墨接受层宜较薄，以抑制由于油墨着色材料的沉下(sinking)而影响颜色的显示。从这些因素考虑，油墨接受层的厚度一般为 5-100 微米，较好为 10-50 微米。

10 当油墨接受层包含基层和上层时，基层厚度一般为 4.7-99 微米，较好-.5-49 微米，并选择上层厚度，使基层厚度在上述范围以及油墨接受层总厚度在上述范围。例如，包含一部分浸渍在基层中的上层厚度一般为 0.3-40 微米。上层厚度一般小于基层厚度。

### 记录介质的应用

本发明的图像记录介质可以用来采用印刷机如喷墨印刷机记录油墨图像。

15 油墨一般含有颜料或染料之类的着色剂和水、醇之类的溶剂。本发明的记录介质在用水性油墨(含有水溶剂)和喷墨印刷机进行记录时具有特别好的性能，能有效提高快干性能和防水性。其印刷条件可以与对常规记录纸进行印刷时所用的条件相同。因此，本发明的记录介质的优点之一，就是无需采用特别的印刷条件。

20 本发明的记录介质可用作装饰胶粘片材之类的结构材料。例如，可以在载体相背于油墨固定表面的表面上，提供含有胶粘剂如压敏胶粘剂的胶粘剂层，并提供保护胶粘剂层的胶粘剂表面的衬垫，形成由记录介质、胶粘剂层和衬垫组成的层叠物。该层叠物可以象记录介质一样用印刷机印刷，例如将装饰性图案印刷在此层叠物的记录介质的油墨固定面(油墨接受层表面)上，获得用于装饰的胶粘片材。本发明的胶粘片材可粘着到例如墙壁、标志牌、标志、车体、窗玻璃等物体上面，对其进行装  
25 饰。

### 实施例

#### 实施例 1

30 此实施例使用的载体是含无定形二氧化硅的多孔膜，其厚度为 350 微米，孔隙率为 65 体积%，孔径为 0.01-1 微米。这种多孔膜是 PPG Industries 的 Teslin®SP1400。

在载体的一个表面上，用一绕线棒涂布机施涂具有下列组成的涂料，干燥形成油墨接受层，获得此实施例的记录介质。施涂上去的层在 100°C 干燥 3 分钟。油墨

接受层厚度为 17 微米。

<用于油墨接受层的涂料组成>

-胶粘剂: PATERCOL®IJ-170 100 重量份

-凝结剂: NEOFIX®IJ-150 13 重量份

PATERCOL®IJ-170 是包含可水分散阳离子改性的聚氨酯和约 50 重量%二氧化硅颗粒的涂料组合物, 可从 DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.购得。

5 NEOFIX®IJ-150 是含分子中有季铵盐基团的阳离子有机低聚物的涂料组合物, 可从 NIKKA Chemical Co., Ltd.购得。

以胶粘剂聚合物重量为 100 重量份计, 用于油墨接受层的涂料中凝结剂组分(阳离子有机低聚物)的含量为 20 重量份。

#### 10 实施例 2

此实施例涉及具有上层和基层的局部结构的油墨接受层。

首先, 按照与实施例 1 相同的方式制备基层用的涂料, 在载体上形成该基层。然后, 在此基层的表面上施涂包含凝结剂的上层用的涂料, 加以干燥形成油墨接受层。

15 此实施例使用的凝结剂是一种有季铵盐基团的阳离子聚合物, 可以 NEOFIX®IJ-450 商品名购得(一种含 60 重量%阳离子聚合物的涂料, 将其稀释至阳离子聚合物浓度为 3 重量%后使用)。用一绕线棒涂布机施涂上层用的涂料, 然后在 100°C干燥 3 分钟。油墨接受层总厚度为 18 微米。

#### 20 实施例 3

按照与实施例 2 相同的方式制造此实施例的记录介质, 不同之处是, 作为上层中的凝结剂改用下列物质:

25 WS 535(阳离子聚酰胺树脂, 购自 NIPPON PMC Co., Ltd.), WS 535 是一种含 35 重量%阳离子聚合物的涂料组合物, 阳离子聚合物在该用于上层的涂料中浓度为 5 重量%。

#### 比较例 1

按照与实施例 1 相同的方式制造此比较例的记录介质, 不同之处是, 在接受层用的涂料中不加入凝结剂。

30

### 比较例 2

按照与实施例 1 相同的方式制造此比较例的记录介质，不同之处是，使用硫酸铝  $14-18H_2O$  作为接受层用的涂料的凝结剂。以胶粘剂聚合物重量为 100 重量份计，硫酸铝含量为 15 重量份。

5

### 比较例 3

按照与实施例 1 相同的方式制造此比较例的记录介质，不同之处是，使用无孔薄膜作为载体。使用的无孔薄膜是厚度为 75 微米的白色 PET 薄膜(Crysper®K1211, 可从 TOYOBO 购得)。

10

各实施例和比较例制造的图像记录介质的油墨接受层表面(油墨固定表面)在下面条件下进行印刷，并采用下面方法评价印刷性能。

评价结果列于表 1 和表 2。

印刷条件和评价条件

15

(A)用染料油墨印刷

-使用的印刷机: Canon BJ F8500

-使用的油墨: BCI-8C(青色)、BCI-8M(品红)、BCI-8Y(黄色)、BCI-8PC(光青色(photo cyan))、BCI-8PM(光品红)、BCI-8PBK(光黑色)

-印刷条件:

20

-印刷模式: 最佳质量模式; 纸: 高质量纸

-印刷质量评价

在上述条件下印刷出 ISO 标准图像 N2(自动餐馆图像), 并观察污渍情况。

-色密度

印刷出青色、品红、黄色或黑色的单色图案, 用一色密度计

25

Spectrodensitometer®(购自 X-Rite)测定印刷的图案的色密度。

-色变化

印刷出青色、品红、黄色或黑色的单色图案, 并用比较例 1(无凝结剂)的印刷图案的颜色作为标准, 测定实施例 1-2 和比较例 2 的印刷图案的各自的色差( $\Delta E$ )。

-干燥时间

30

测定在混合四种颜色, 青色、品红、黄色和黑色的颜色区域(400%)失去表面光泽的时间。

-防水性

印刷出青色、品红、黄色或黑色的单色图案，将其浸在 20℃水中 1 小时。然后，测定色密度并与浸渍前的色密度相比，得出色密度的减小。还观察浸渍后印刷图案的油墨污渍或状况。

(B)用颜料油墨印刷

5 -使用的印刷机：Noajet III(来自 Encad)

-使用的油墨：颜料油墨 8500 系列(来自 3M)

-印刷条件：

喷墨速度：5,000Hz；印刷方向：单向；通过次数：4

-印刷质量评价

10 在上面条件下印刷出嵌入式(built-in)图案，观察渗色(边界模糊)和起花(单一模糊)情况。

-防水性

印刷出青色、品红、黄色或黑色的图案，将其浸在 40℃水中 1 小时。然后，测定色密度并与浸渍前的色密度相比，得出色密度的减少。还观察浸渍后印刷图案的

15 油墨污渍或状况。

按照与染料油墨印刷相同的方式测定色密度和干燥时间。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
印刷质量	很好	很好	很好	很好	颜色向黄色 相当偏移	黑色油墨 严重污渍
干燥时间 (秒)	5	5	5	5	5	120
色密度	C:1.50 M:1.38 Y:0.87 B:1.65	C:1.46 M:1.38 Y:0.94 B:1.55	C:1.65 M:1.42 Y:0.98 B:1.64	C:1.57 M:1.36 Y:0.88 B:1.56	C:1.47 M:1.26 Y:0.82 B:1.63	C:1.43 M:1.39 Y:0.88 B:1.54
色变化 (相对于 比较例 1 的 $\Delta E$ )	C:0.87 M:0.55 Y:0.61 B:0.53	C:2.38 M:2.60 Y:2.61 B:1.88	C:1.43 M:3.70 Y:3.04 B:0.43	C:0.00 M:0.00 Y:0.00 B:0.00	C:11.30 M:3.90 Y:3.44 B:0.67	C: M: Y: B:
防水性 (浸渍后 色密度)	C:1.57 M:1.39 Y:0.88 B:1.61	C:1.45 M:1.38 Y:0.92 B:1.59	C:1.65 M:1.38 Y:0.94 B:1.61	C:1.60 M:1.35 Y:0.87 B:1.52	C:1.57 M:1.36 Y:0.82 B:1.62	C:1.39 M:1.20 Y:0.77 B:1.39
	无污渍	无污渍	无污渍	无污渍	无污渍	许多污渍

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
印刷质量	很好	很好	很好	许多单一 模糊和边 界模糊	很好	在 CMYB (400%)颜色 区域有裂纹
干燥时间 (秒)	100	100	100	100	100	约 60 分钟
色密度	C:1.36 M:1.06 Y:0.91 B:1.42	C:1.39 M:1.07 Y:0.94 B:1.39	C:1.35 M:1.05 Y:0.94 B:1.34	C:1.37 M:1.08 Y:0.93 B:1.39	C:1.48 M:1.06 Y:0.92 B:1.47	C:1.26 M:1.01 Y:0.88 B:0.85
防水性(浸 渍后色密 度)	C:1.36 M:1.04 Y:0.89 B:1.40	C:1.38 M:1.05 Y:0.92 B:1.40	C:1.35 M:1.03 Y:0.93 B:1.32	C:1.36 M:1.06 Y:0.92 B:1.39	C:1.48 M:1.05 Y:0.90 B:1.47	C:1.24 M:0.99 Y:0.85 B:1.36
	无污染	无污染	无污染	无污染	无污染	无污染