



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03157018.6

[43] 公开日 2004年4月28日

[11] 公开号 CN 1492008A

[22] 申请日 2003.9.9 [21] 申请号 03157018.6

[30] 优先权

[32] 2002.9.9 [33] JP [31] 262727/2002

[71] 申请人 王子制纸株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 廉久美子 北村龙

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

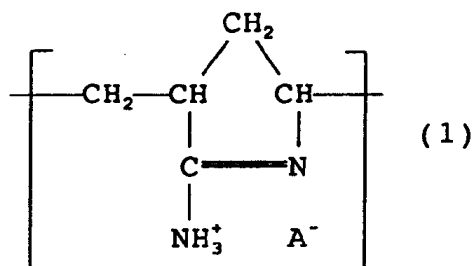
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书2页 说明书28页

[54] 发明名称 含无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体以及含有该复合细粒子的喷墨记录材料

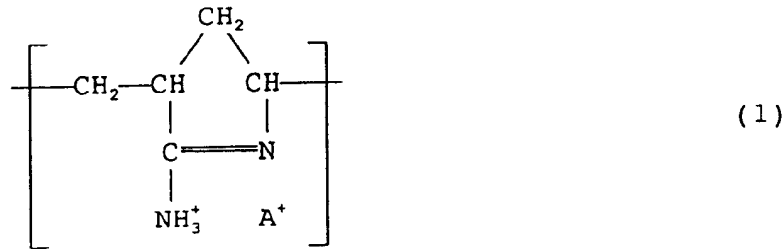
[57] 摘要

本发明涉及一种无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体,它具有高的分散性能和高的分散稳定性,含有具有式(1)五元环脬结构的阳离子聚合单元的阳离子树脂的聚集体粒子,其中无机颜料粒子的平均初级粒度为3-40nm,聚集体粒子的平均二级粒度控制在10nm至1.0μm的范围内。在式(1)中,A⁻表示阴离子。



1. 一种无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 含有含水介质以及分散在该含水介质中的固体粒子,

其中该固体粒子含有无机颜料-阳离子树脂复合细粒子, 所述复合细粒子是含有具有式(1)五员环脒结构的阳离子聚合单元的阳离子树脂的聚集体粒子:



在式(1)中, A^- 表示阴离子,

其中, 无机颜料粒子的平均初级粒度为3-40nm, 聚集体粒子的平均二级粒度控制在10nm至1.0 μm 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中阳离子树脂含有20-90摩尔%的具有式(1)五员环脒结构的阳离子聚合单元以及10-80摩尔%的具有通式(2)的聚合单元:



其中在式(2)中, X表示选自氰基、胺盐酸盐基团和甲酰胺基团中的一种。

3. 根据权利要求1或2所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中式(1)的阳离子聚合单元和式(2)的聚合单元优选以10: 1至1: 3的摩尔比存在。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中阳离子树脂具有10000或更大的重均分子量。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中在无机颜料-阳离子树脂复合细粒子中, 无机颜料和阳离子树脂以100: 1至100: 30的质量比存在。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的平均二级粒度在10nm至0.5 μm 的范围内。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中无机颜料含有二氧化硅颜料。

8. 根据权利要求7所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体, 其中二氧化硅颜料含有比表面积为180-380 m^2/g 的热解法二氧化硅粒子。

9. 一种喷墨记录片材, 含有基片和位于基片的至少一个表面上的至少一层油墨接收层, 该油墨接收层由含有根据权利要求1-8中任一项所述的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体和粘合剂的涂料液体形成。

含有无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体 以及含有该复合细粒子的喷墨记录材料

发明领域

本发明涉及一种含有无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体以及含有该复合细粒子的喷墨记录材料。更具体地说，本发明涉及一种无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体，其具有优异的分散性能和分散稳定性以及对于喷墨记录所用油墨的优异接收和固定性能，以及涉及含有该复合细粒子的喷墨记录材料，从而显示出高的油墨吸收性能和高光泽度，且能记录具有高耐水性、耐湿吸墨性能和与银盐照相图象相当的清晰度的图象。

背景技术

在喷墨记录系统中，将含水油墨经由细喷嘴喷向喷墨记录材料，从而在记录材料上形成油墨图象，而与其它印刷系统相比，这种喷墨记录系统的优点在于记录过程的噪音小，可以容易地记录全色图象，可以高速记录，以及记录成本低，所以，该系统广泛应用于例如终端印刷机和各种计算机、特别是个人电脑的标绘仪。

目前，喷墨记录印刷机得到广泛应用，所以十分需要改进喷墨记录印刷机的性能，特别是改进精度和印刷速度。同样，由于数码摄象机的发展，用于喷墨记录系统的记录材料必须具有改进的性能。也就是说，十分需要这样一种改进的喷墨记录材料，它具有优异的耐水性和耐湿吸墨性并能获得具有与银盐照相图象相当的清晰度和耐久性的记录油墨图象。此外，这种改进的喷墨记录材料必须具有高光泽度以使记录的油墨图象的色调与照相图象的色调相似。

为了使喷墨记录材料的表面具有高光泽度，已知这样的方法，其中使喷墨记录材料在压力和高温下从压延机（例如超级压延机）的一对辊之间通过，从而使油墨接收层的表面光滑。但是，上述压延方法在所得的光泽度方面不能令人满意，引起的问题是在油墨接收层中分布的细孔的尺寸降低，进而导致油墨接收层的油墨吸收性能下降。特别是，为了响应目前喷墨印刷机配备光油墨系统（其中通过将低浓度的油墨图象彼此叠置而形成油墨图象）以便形成具有低表面粗糙度和具有与照相图象接近的色调的趋势，喷墨记录材料必须具有高的油墨吸收性能。

许多类型的喷墨记录材料是已知的，它们含有由塑料树脂膜或树脂涂布的纸张形成的具有高光泽度和光滑性的载体，以及在载体表面上形成的并包含油墨吸收性树脂的油墨接收层，所述油墨吸收性树脂含有至少一种选自例如淀粉、明胶、水溶性纤维素化合物、聚乙烯醇和聚乙烯基吡咯烷酮中的物质。具有上述油墨接收层的喷墨记录材料显示高的光泽度。但是，这种油墨接收层显示低的油墨吸收速率和低的油墨干燥速率，进而油墨接收层的记录效率低。此外，这种油墨接收层的缺点在于可能会产生不均匀的油墨吸收，所得的喷墨记录材料的问题在于该记录材料的耐水性和耐卷曲性不能令人满意。

为了解决上述问题，已知一种含有超细颜料粒子作为主要组分的涂层可以用作油墨接收层。

日本专利出版物No.2-274857公开了一种喷墨记录材料，其具有含有小粒度胶态二氧化硅粒子的油墨接收层。这种油墨接收层具有高的光泽度和耐水性。但是，由于胶态二氧化硅粒子粒子是初级粒子的形式，所以在所得的油墨接收层中没有形成足够量的油墨接收孔，进而油墨接收层的油墨吸收能力不能令人满意。

同样，日本专利出版物No.8-67064公开了一种喷墨记录材料，其具有含有小粒度胶态二氧化硅粒子的油墨接收层。这种油墨接收层具有高的光泽度和耐水性。但是，由于胶态二氧化硅粒子是初级粒子的形式，所以在

所得的油墨接收层中不含足量的油墨接收孔。所以，该油墨接收层的油墨吸收能力也不令人满意。

日本未审专利出版物No.8-118790公开了一种喷墨记录材料，其具有含有与上述相似的胶态二氧化硅粒子的油墨接收层。在这种情况下，所得的油墨接收层具有高的光泽度和耐水性。但是，在所得的油墨接收层中不含足够量的油墨接收孔，所以其油墨吸收能力不令人满意。

日本未审专利出版物No.9-286162也公开了一种喷墨记录材料，其具有含有平均粒度小的干法二氧化硅粒子的油墨接收层。所得的油墨接收层具有高的光泽度和耐水性。但是，在所得的油墨接收层中不能形成足够量的油墨接收孔，所以该油墨接收层的油墨吸收能力不令人满意。

日本未审专利出版物No.10-217601公开了一种喷墨记录材料，其具有含有细无机粒子以及阳离子性和水溶性媒染剂的油墨接收层。在该油墨接收层中，没有出现无机粒子与阳离子媒染剂的聚集，所以没有降低油墨接收层的光泽度。但是，所得的油墨接收层的油墨吸收能力不令人满意。

此外，日本未审专利出版物No.2-43083公开了一种喷墨记录材料，当将记录后的喷墨记录材料保存在室中时，记录的油墨图象具有高的耐褪色性和改进的图象保持性。该记录材料具有含氧化铝作为主要组分的面涂层以及具有油墨吸收性能的底涂层。但是，在该记录材料上记录的油墨图象的色密度不令人满意。

在日本未审专利出版物No.9-286165中，本发明人公开了一种喷墨记录材料，该材料具有至少一层含平均初级粒度为3-40nm和平均二级粒度为10-300nm的二氧化硅粒子以及水溶性树脂的油墨接收层。当含有上述二氧化硅粒子时，所得的喷墨记录材料的油墨接收层显示高的油墨吸收能力和高的记录油墨图象色密度。所以，记录的油墨图象的清晰度得到显著改进。

日本未审专利出版物No.10-193776公开了一种喷墨记录材料，该材料具有含平均初级粒度为20nm或更小的热解法二氧化硅粒子以及亲水性粘合剂的油墨接收层。该油墨接收层显示高的光泽度和高的记录油墨图象色密度。但是在这种情况下，二氧化硅粒子显示阴离子性质，所以记录的油

墨染色图象的耐水性差。为了牢固地固定染色图象，必须将二氧化硅粒子阳离子化。同样，热解法二氧化硅溶胶显示高的触变性能，所以会出现诸如含有热解法二氧化硅溶胶的涂料液在实际使用时稳定性不足的问题。

为了解决该问题，本发明人已经在日本未审专利申请No.10-181190中提供了一种喷墨记录材料，该材料具有含阳离子树脂的细颜料粒子的油墨接受层，通过将无机颜料粒子粉碎并分散在阳离子树脂（例如二芳基二甲基氯化铵-丙烯酰胺共聚物）的水溶液中来制备，所述粒子的平均粒度为500nm或更小。

同样，日本未审专利出版物No.10-181190公开了一种含阳离子树脂的细颜料粒子，其制备方法如下：将平均初级粒度为40nm或更小和平均二级粒度为300nm或更小的细颜料粒子的水分散体与阳离子树脂（例如二芳基二甲基氯化铵-丙烯酰胺共聚物或二芳基二甲基氯化铵）混合，然后将所得的聚集粒子粉碎并分散到1微米或更小的平均粒度。

在使用上述阳离子树脂制备含阳离子树脂的细颜料粒子的上述方法中，当所得的细粒子的水分散体用于生产喷墨记录材料时，在所得记录材料上记录的油墨图象在耐水性和耐湿吸墨性方面不令人满意。

各自具有含氧化铝水合物的油墨接收层的各种喷墨记录材料是已知的。例如，日本未审专利出版物No.8-324098报道了当通过将氧化铝水合物用高速含水流分散而制得的含氧化铝水合物的水分散体用于生产喷墨记录材料时，所得的油墨接收层显示高的透明性，但是该油墨接收层在实际使用中的油墨吸收能力不足。

同样，含氧化铝水合物的油墨接收层的缺点在于所记录的染色油墨图象的色密度不足，进而不能获得清晰的图象。例如，日本未审专利出版物No.8-132731公开了一种记录介质，它含有具有勃姆石结构的氧化铝水合物。具有勃姆石结构的氧化铝水合物具有高的组合性能，所以使得油墨接收层具有高光泽度和平滑性以及满意的透明性，并能记录具有高色密度的油墨图象。但是，在这种情况下，所得的油墨接收层的缺点在于它的油墨

吸收能力比用二氧化硅代替氧化铝水合物时的情况低，记录的油墨图象的色密度不足，和用作抗絮凝剂的乙酸产生不愉快的气味。

一般来说，用于喷墨记录的油墨含有高含量的含水溶剂等。特别是，为了防止喷墨嘴（头）的堵塞，油墨含有具有高沸点的溶剂。因此，在记录程序之后，在记录的油墨接收层上，染色油墨与溶剂一起存在。特别是，高沸点的溶剂与染色油墨一起长期保留在油墨接收层上。保留的溶剂引起油墨图象随时间的推移而吸墨的问题，油墨图象的颜色不能在短时间内稳定。特别是，上述问题在含氧化铝或氧化铝水合物的油墨接收层中是明显的。所以，尽管氧化铝和氧化铝水合物是细粒子形式的阳离子颜料，但是氧化铝或氧化铝水合物的染色保持能力不足，必须进一步改进。

公知的是，为了防止在图象边缘部分的油墨吸墨和为了提高染色油墨图象的耐水性，在油墨接收层中含有各种类型的阳离子树脂，例如聚胺、聚乙烯亚胺、双氰胺缩聚产物或具有特定化学结构的季铵盐。例如，日本未审专利出版物No.56-84992公开了一种喷墨记录方法，其中通过使用聚阳离子聚电解质形成具有改进耐水性的油墨图象。同样，日本未审专利出版物No.60-46288公开了一种喷墨记录方法，其中通过使用选自水溶性二价金属盐、多胺、烷基胺盐和季铵盐中的任一种物质形成具有改进耐水性的黄色油墨图象。此外，日本未审专利出版物No.60-161188公开了一种喷墨记录纸张，其中通过使用树脂型染料固定剂或不具有表面活性的季铵盐来改进记录的染色图象的耐水性。

此外，日本未审专利出版物No.61-293886公开了一种用于喷墨记录片材的化学试剂，含有特定的具有脂族单羧酸残基的季铵盐，它有助于改进记录的染色图象的耐光性和耐水性。

此外，日本未审专利出版物No.63-160875公开了一种含水油墨记录片材，其中阳离子性合成树脂、纤维素衍生物和聚乙烯醇或N-乙烯基吡咯烷酮用于改进记录的含水油墨（染料）图象的耐水性。

此外，日本未审专利出版物No.6-92012公开了一种喷墨记录纸张，其中仲胺和表氯醇用于改进记录的染色图象的耐水性和耐光性。

但是,在上述出版物中公开的阳离子树脂在记录表面上记录的油墨图象的耐水性、耐湿吸墨性、色密度以及接收纸张的油墨吸收性能中的至少一个方面不完全令人满意。

日本未审专利出版物No.2001-150795公开了一种喷墨记录片材,含有载体,和在该载体上形成的并含有无水二氧化硅细粒子和聚乙烯醇的涂层,以及染色材料接收层,该接收层通过将含有具有5员环脒结构的聚合单元的阳离子树脂涂布在涂层上来形成。

日本未审专利出版物No.2001-39009公开了一种喷墨记录片材,含有基片,以及在基片上形成的并含有胶态二氧化硅和聚乙烯醇和/或聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯基脒的油墨接收层。在该油墨接收层中,聚乙烯基脒集中位于该层的表面部分中,以便提高记录的油墨图象的耐水性。

日本未审专利出版物No.8-39927公开了一种喷墨记录材料,通过表面施胶装置用一种表面涂布剂涂布纸张表面来制备,该表面涂布剂含有具有5员环脒结构的聚合单元的水溶性聚合物。

此外,日本未审专利出版物No.10-195132公开了一种具有脒基团的水溶性聚合物,通过使二甲基二芳基氯化铵与N-乙烯基甲酰胺和丙烯腈共聚、将所得的共聚物水解、然后将所得的水解产物环化来制备,此外公开了一种喷墨记录纸张,通过用该水溶性聚合物涂布纸张基片表面来制备。

但是,所有这些喷墨记录纸张在油墨吸收性能方面不足,所记录的油墨图象也在耐水性和耐湿吸墨性方面不足。

日本未审专利出版物No.11-58934公开了一种喷墨记录材料,其含有载体(纸张)和在该载体上形成的油墨接收层,该油墨接收层含有蜡乳液和具有5员环脒结构的水溶性聚合物。但是在该记录材料中,记录的油墨图象在色密度方面不足,而油墨图象具有良好的耐水性和耐湿吸墨性。

此外,日本未审专利出版物No.8-90899公开了一种喷墨记录片材,其含有载体和在该载体上形成的油墨接收层,该油墨接收层含有聚乙烯基胺共聚物、磷酸酯改性的淀粉、二氧化硅和聚乙烯醇。在该记录片材中,记

录的油墨图象显示良好的耐水性和耐湿吸墨性。但是，该记录片材的缺点在于记录表面的光泽度以及记录的油墨图象的色密度不足。

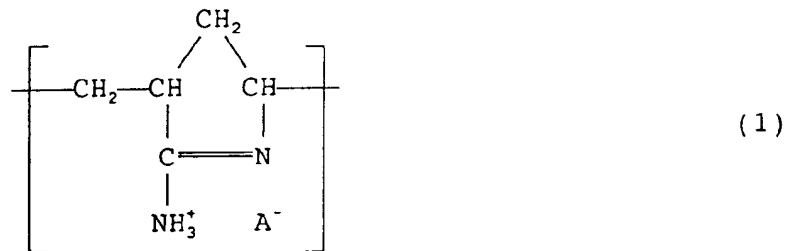
本发明的公开

本发明的目的是提供一种无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体，它具有优异的分散性能和稳定性，以及提供一种喷墨记录材料，它具有含有该复合细粒子的油墨接收层并显示高的油墨吸收性能和光泽度，能记录具有高的耐水性和耐湿吸墨性的油墨图象，并显示与银盐照相图象相当的高清晰度。

本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体含有：

含水介质以及分散在该含水介质中的固体粒子，

其中该固体粒子含有无机颜料-阳离子树脂复合细粒子，所述复合细粒子是含有具有式(1)五员环脒结构的阳离子聚合单元的阳离子树脂的聚集体粒子：



在式(1)中，A⁻表示阴离子，

其中无机颜料粒子的平均初级粒度为3-40nm，聚集体粒子的平均二级粒度控制在10nm至1.0 μm的范围内。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中，阳离子树脂优选含有20-90摩尔%的具有式(1)五员环脒结构的阳离子聚合单元以及10-80摩尔%的具有通式(2)的聚合单元：



其中在式(2)中, X表示选自氰基、胺盐酸盐基团和甲酰胺基团中的一种。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 式(1)的阳离子聚合单元和式(2)的聚合单元优选以10: 1至1: 3的摩尔比存在。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 阳离子树脂优选具有10000或更大的重均分子量。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 无机颜料和阳离子树脂优选以100: 1至100: 30的质量比存在于无机颜料-阳离子树脂复合细粒子中。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的平均二级粒度优选在10-500nm的范围内。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 无机颜料优选含有二氧化硅颜料。

在本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体中, 二氧化硅颜料优选含有比表面积为180-380m²/g的热解法二氧化硅粒子。

本发明的喷墨记录片材含有基片和位于基片的至少一个表面上的至少一层油墨接收层, 该油墨接收层由含有如上定义的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体和粘合剂的涂料液体形成。

本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子(下文中称为阳离子复合细粒子)的水分散体具有优异的分散稳定性。而且, 具有含所述阳离子复合细粒子的油墨接收层的喷墨记录材料显示良好的光泽度和油墨吸收性能, 在该油墨接收层上记录的油墨图象显示优异的耐水性、优异的耐湿吸墨性和高的色密度。

实施本发明的最佳方式

本发明人已经对能使在喷墨记录材料的油墨接收层上记录的油墨图象具有优异耐水性、优异耐湿吸墨性和高色密度以及清晰度的和此外赋予油墨接收层以高光泽度的油墨接收颜料进行了深入的研究。作为研究的结果, 本发明人已经发现一种无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体显示

所得阳离子复合细粒子的优异分散性能和分散稳定性，该分散体通过将具有五员环脒结构的聚合单元的主链的阳离子树脂与平均初级粒度为3-40nm的无机颜料粒子在含水介质中混合、并将所得聚集体粒子的平均二级粒度控制在10nm至1.0 μm的范围内来制备。

还发现，当将含有阳离子复合细粒子的涂料液体涂布在基材上并干燥时，所得的油墨接收层显示优异的光泽度和优异的油墨吸收性能，在该油墨接收层上，记录的油墨图象显示优异的耐水性、耐湿吸墨性、色密度和清晰度。

本发明在以上发现的基础上得以完成。

用于本发明的阳离子树脂具有含通式(1)表示的阳离子性五员环脒结构的聚合单元的主链。

在阳离子树脂的生产中，丙烯腈单体和N-乙烯基甲酰胺按照1:3至3:1的摩尔比共聚，所得的共聚物悬浮在水中；所得的共聚物的水悬浮液在酸例如盐酸的存在下加热，使得彼此邻近的丙烯腈单元的氰基(-CN)和乙烯基甲酰胺单元的酰氨基(-CONH₂)互相反应，形成五员脒结构。所得的阳离子树脂还含有未反应的丙烯腈单元和N-乙烯基甲酰胺单元以及作为副产物单元的乙烯基胺盐酸盐单元等。

用于本发明的无机颜料粒子具有3-40nm的平均初级粒度。如果无机颜料粒子的平均初级粒度小于3nm，则含有无机颜料粒子的水分散体的分散性能差和分散稳定性差，所以难以实际使用。同样，如果该平均初级粒度大于40nm，则在含有无机颜料粒子的喷墨记录材料的油墨接收层上记录的油墨图象具有不足的色密度，和显示不足的耐湿吸墨性。

用于本发明的无机颜料粒子可以是各自由多个初级粒子构成的二级粒子，或仅仅是初级粒子的形式。

对用于本发明的无机颜料的种类和组成没有限制，只要该颜料具有3-40nm的平均初级粒度即可。无机颜料可以是选自下列中的至少一种：例如二氧化硅（包括用例如氧化铝改性的阳离子性二氧化硅）、高岭土、粘土、煅烧的粘土、氧化锌、氧化锡、硫酸镁、氢氧化铝、氧化铝和氧化铝

水合物（包括各种晶体形式，例如 α 、 κ 、 γ 、 δ 、 θ 、 η 、 ρ 、假 γ 和 α -氧化铝，勃姆石结构和假勃姆石结构）、碳酸钙、缎光白、硅酸铝、氢氧化镁、氟化钙、绿土、沸石、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁和硅藻土。其中，当在油墨吸收层中使用时显示高油墨吸收性能的氧化铝和二氧化硅是优选使用的，特别优选二氧化硅。

作为本发明无机颜料的二氧化硅粒子优选具有 $180\text{-}380\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积，更优选 $200\text{-}350\text{m}^2/\text{g}$ 。如果BET比表面积小于 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，则所得的油墨接收层的油墨吸收性能不足，记录的油墨图象的色密度不足。同样，如果BET比表面积大于 $380\text{m}^2/\text{g}$ ，则所得的二氧化硅水溶胶显示不足的分散性能和分散稳定性。BET比表面积是指单位质量粒子的表面积，它如下测定：将细颜料粒子的样品于 105°C 干燥，将干燥后的粒子样品在 200°C 温度下真空放置2小时以将样品脱气，然后用仪器（型号：SA 3100, Coulter Co. 生产）检测脱气后的样品的氮吸附和解吸等温曲线，并按照该方法从该曲线计算样品的BET比表面积。

上述二氧化硅显示在含水浆液中良好的分散性能和分散稳定性。特别是当热解法二氧化硅用于本发明时，不仅热解法二氧化硅的粉碎可以用较低的机械功率来进行，而且所得的细粒子显示低的折射指数，因此当使用含有这种粉碎的热解法二氧化硅的阳离子复合细粒子时，所得的油墨接收层具有高的透明性、光泽度和平滑度，在该油墨接收层上记录的油墨图象显示高的色密度和清晰度。热解法二氧化硅通过使含四氯化硅的材料与氧和氢一起燃烧来制备。

在生产用于本发明的阳离子复合细粒子的过程中，要与上述无机颜料混合的阳离子树脂选自具有含式(1)五员环脒结构的阳离子聚合单元的主链的那些。在式(1)中， A^- 表示阴离子，例如氯离子或溴离子。

在使用上述特定阳离子树脂时所得的阳离子复合细粒子溶胶的分散性能和分散稳定性得到改进的原因还不太清楚。假定在制备无机颜料-阳离子树脂复合材料的过程中，具有脒结构的聚合单元的特定阳离子树脂显示非常合适的阳离子性能强度，有利于均匀地涂布每个无机颜料粒子的表面。

用于本发明的阳离子树脂优选含有20-90摩尔%的具有五员环脒结构的聚合单元。具有环脒结构的聚合单元的含量越高，本发明的效果越好。但是，只要通过将上述共聚物在酸例如盐酸的水溶液中加热来制备阳离子树脂，就会难以制得其中具有脒结构的聚合单元含量大于90摩尔%的阳离子树脂。如果具有脒结构的聚合单元含量小于20摩尔%，则所得的阳离子复合细粒子不会完全实现本发明的效果。在阳离子树脂中，具有脒结构的聚合单元的含量更优选是30-85摩尔%。

用于本发明的阳离子树脂从丙烯腈和N-乙烯基甲酰胺单体制备。在单体的共聚反应中，丙烯腈和N-乙烯基甲酰胺的摩尔比优选是1:1，在共聚体系中的N-乙烯基甲酰胺单体的摩尔含量优选是40-50%。在上述共聚单体的共聚反应和所得共聚物在加热下的水解反应中，反应体系含有未反应的丙烯腈和N-乙烯基甲酰胺单体以及副产物单体，例如乙烯基胺盐酸盐，所以，所得的阳离子树脂的水溶液含有对应于通式(2)所表示的聚合单元的单体，其中X表示氰基、胺盐酸盐基团(例如-NH₃Cl)或甲酰胺基团，含量是10-80摩尔%。

在通式(2)中，当X表示甲酰胺基团时，所得的水溶性聚合物是不稳定的。所以，在实践中，甲酰胺基团优选用盐酸中和，形成胺盐酸盐。当X表示氰基时，所得的阳离子树脂有助于改进在油墨接收层上记录的油墨图象的耐水性和耐光性。同样，当X表示胺盐酸盐基团时，所得的阳离子树脂显示出阳离子性的强度增加。

在阳离子树脂中，通式(2)的聚合单元的含量优选是10-80摩尔%，更优选10-60%。同样，在阳离子树脂中，通式(1)聚合单元与通式(2)聚合单元之间的摩尔比优选在10:1至1:3的范围内。因为阳离子树脂从丙烯腈和N-乙烯基甲酰胺的共聚物制得，所以当摩尔比处于上述范围之外时，所得的阳离子树脂显示出阳离子性的强度不足。同样，当丙烯腈和N-乙烯基甲酰胺的共聚物是按照上述范围之外的摩尔比制得时，所得的共聚体系的缺点在于共聚体系的pH值太低，和共聚体系的粘度太高。用于本发明的

阳离子树脂可以通过适宜地控制共聚体系的pH值和共聚产物的分子量来制备。

用于本发明的阳离子树脂的重均分子量（下文中简称为“分子量”）是10000或更大。当分子量小于10000时，在无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的制备过程中，低分子量的阳离子树脂易于穿透进入在颜料粒子之间形成的孔内，进而所得的阳离子复合细粒子的油墨吸收性能会不足。同样，当阳离子树脂的分子量大于500000时，在水中分散的阳离子树脂粒子的粒度会太高，阳离子树脂粒子的粉碎会需要非常大的机械能。所以，阳离子树脂的重均分子量更优选在10000-500000的范围内，进一步更优选10000-400000，进一步优选10000-200000，进一步优选10000-100000。

在无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的制备过程中，无机颜料与阳离子树脂之间的混合质量比优选是100: 1至100: 30，更优选100: 3至100: 20。如果阳离子树脂与无机颜料之间的质量比小于1/100，则所得的阳离子复合细粒子会导致在含该阳离子复合细粒子的油墨接收层上记录的油墨图象显示不足的耐水性和耐湿吸墨性。如果阳离子树脂与无机颜料之间的质量比大于30/100，则过量的阳离子树脂会堵塞在无机颜料粒子中形成的孔，进而所得的阳离子复合细粒子会显示不足的油墨吸收性能。

为了将通过无机颜料与阳离子树脂在含水介质中混合而制备的阳离子复合粒子分散和粉碎，可以使用均相混合机、压力型均化器、超声均化器、微流化器、高度计、纳米化计、高速旋转磨、轧制机、容器驱动介质型磨、介质搅拌型磨、砂磨机和/或透明混合器。

在其中阳离子复合细粒子的目标平均二级粒度大于 $1.0\ \mu\text{m}$ 时，分散-粉碎可以通过使用具有较低机械功率的均相混合机有效地进行。当目标平均二级粒度等于或小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 时，具有高机械功率的分散-粉碎机优选用于达到目标粒度。为了分散-粉碎阳离子复合粒子的目的，优选使用压力型分散法、逆流撞击法和/或高压粉碎法。

上述压力型分散法是指一种在高压下粉碎材料粒子的方法，其中使淤浆状的材料粒子混合物在高压下连续通过孔板。处理压力是 19.6×10^6 至

$343.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ($200\text{-}3500 \text{kgf/cm}^2$) , 更优选 49.0×10^6 至 $245.3 \times 10^6 \text{Pa}$ ($500\text{-}2500 \text{kgf/cm}^2$) , 进一步更优选 98.1×10^6 至 $196.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ($1000\text{-}2000 \text{kgf/cm}^2$) 。通过上述高压处理阳离子复合粒子, 可以实现阳离子复合粒子的足够的分散和粉碎。进一步优选的是, 在高压下经过孔板的淤浆状混合物进一步经过分散或粉碎系统, 其中粒子通过逆流撞击进一步被粉碎。在逆流撞击系统中, 分散液被引入处于压力下的逆流撞击分散-粉碎设备的入口; 和在该设备中, 分散液被分成两部分, 并经过两个用孔板限窄的支通道, 以增加该液体的流速; 和分散液的流速加速部分以逆流方式互相碰撞以粉碎粒子。在其中进行分散液体的流速被加速且彼此碰撞的设备的部件优选由金刚石形成以便防止这些部件的磨损。

高压粉碎机包括压力型均化器、超声波均化器、微流化器和纳米化计, 高速料流碰撞型均化器包括微流化器和纳米化计。

含有无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体优选在加热下储存并老化。加热温度的下限优选是 35°C 或更高, 更优选 40°C 或更高, 进一步优选 55°C 或更高。同样, 加热温度的上限优选是 80°C 或更低, 更优选 75°C 或更低, 进一步优选 70°C 或更低。如果加热温度高于 80°C , 则在所得阳离子复合细粒子中的阳离子树脂会脱色。储存-老化时间可以根据加热温度来变化。通常, 储存-老化时间优选是8小时或更长, 更优选是16-240小时, 进一步优选24-132小时, 再进一步优选36-120小时。认为在加热下的储存老化程序能提高阳离子树脂对无机颜料粒子的结合, 从而改进阳离子复合细粒子以及含有热老化的阳离子复合细粒子的水分散体的涂料液体的分散性能, 从而形成油墨接收层。

通常, 当涂布含有平均二级粒度大于 $1.0 \mu\text{m}$ 的阳离子复合细粒子的涂料液体时, 所得的油墨接收层会显示出不足的透明性和表面平滑性, 难以记录具有高的色密度和表面光泽度的油墨图象。同样, 如果阳离子复合细粒子的平均二级粒度小于 10nm , 则缺点在于所得的油墨接收层显示不足的油墨吸收性能。

本发明的水分散体中，无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的含量优选是5-50质量%，更优选10-40质量%。如果阳离子复合细粒子的含量小于5质量%，则这种低含量会引起所得的水分散体在实际使用时不方便使用。同样，如果该含量大于50质量%，则所得的水分散体会在实际中显示出不足分散稳定性。

本发明的喷墨记录材料含有基片和位于基片的至少一个表面上的至少一层油墨接收层，该油墨接收层由含有如上定义的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体和粘合剂的涂料液体形成。油墨接收层可以具有单层结构或由多个记录层形成的层合结构。

在本发明的喷墨记录材料中，油墨接收层可以含有除无机颜料-阳离子树脂复合细粒子之外的无机颜料。在油墨接收层由在彼此之上的多个记录层的层合材料构成的情况下，各记录层可以含有阳离子复合细粒子和其它无机颜料，或两个或多个记录层可以在颜料的组成方面彼此不同。同样，油墨接收层可以含有同时含阳离子复合细粒子和其它无机颜料的记录层、仅仅含阳离子复合细粒子的记录层以及仅仅含其它无机颜料的记录层。

在本发明的喷墨记录材料中，油墨接收层优选含有在基片上形成的一个或多个内侧记录层以及在内侧记录层的最外层的外表面上层合的最外层记录层。

在油墨接收层中，在最外层记录层中所含的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子优选具有500nm或更小的平均二级粒度，更优选10-500nm，并含有平均初级粒度为3-40nm的多个无机颜料初级粒子的聚集体。特别是在这种情况下，无机颜料优选包括二氧化硅，更优选热解法二氧化硅。

同样，当至少一个内侧记录层含有由凝胶法制备的二氧化硅时，所得的油墨接收层显示出在其上记录的油墨图象的改进的耐湿吸墨性。记录的油墨图象的耐湿吸墨性得到改进的原因还不太清楚。假定在凝胶法二氧化硅粒子中的初级粒子之间形成的孔是细的，进而穿透入这些细孔的油墨染料和油墨介质不能活动，从而被固定在细孔中。

为了提高油墨接收层的光泽度和记录的油墨图象的色密度，凝胶法二氧化硅粒子优选具有 $1.2\ \mu\text{m}$ 或更小的平均二级粒度，更优选 800nm 或更小，进一步更优选 500nm 或更小。用于形成凝胶法二氧化硅二级粒子的初级粒子的平均初级粒度是约 $3\text{-}50\text{nm}$ 。

用于本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的平均初级粒度和平均二级粒度是通过以下检测来确定。

5质量%的阳离子复合细粒子的水分散体通过用均相混合机以 5000rpm 的旋转速率将阳离子复合细粒子与水的混合物搅拌30分钟来制备，在完成制备该分散体之后，立即以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的涂布量将所得的分散体涂在透明PET膜上，得到涂层样品。涂层样品的电子显微镜相片用扫描和透射型电子显微镜以 10000 至 400000 的放大率得到。然后，检测在电子显微镜相片的 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 区域内出现的初级粒子和二级粒子的马丁(Martin)尺寸，并计算检测的初级和二级粒子的平均值。

检测方法描述在“FINE PARTICLE HANDBOOK”的52页中(ASAKURA SHOTEN于1991年出版)。

对用于本发明喷墨记录片材的基片的类型、形状和尺寸没有限制。基片可以由能吸收油墨介质的片材或不能吸收油墨介质的片材形成。能吸收油墨介质的片材选自例如无木纸张、中等质量的纸张、涂布纸张、绘画用纸张、铸涂纸。不能吸收油墨介质的片材可以选自例如塑料膜、合成纸张和聚对苯二甲酸乙二酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯和聚丙烯的白膜。同样，不能吸收油墨介质的片材可以选自通过用不能吸收油墨介质的树脂涂布由能吸收油墨介质的片材或不能吸收油墨介质的片材构成的载体制得的那些不能吸收油墨介质的片材。不能吸收油墨介质的片材可以选自含有聚乙烯、聚丙烯、二乙酸纤维素及其混合物作为主要组分的树脂材料。其中，聚乙烯具有对载体的良好粘合性能，所以优选用于基片的不能吸收油墨介质的树脂。

在不能吸收油墨介质的片材用作基片的情况下，可以对基片的表面进行紧密粘合预处理或粘合性处理，其中在基片的表面上必须涂有油墨接收

层以便改进基片对油墨接收层的紧密粘合性能。特别是，当树脂涂布的纸张用作不能吸收油墨介质的基片时，树脂涂层的表面优选进行通过电晕放电处理或用明胶或聚乙烯醇涂底涂层的处理。

基片的背面可以用改进输送性的处理剂、抗静电处理剂和/或防粘连处理剂来处理。背面处理包括用抗静电剂或防粘连剂进行化学处理或添加另一涂层。

对基片的平滑性没有限制。为了获得喷墨记录片材的具有高光泽度和平滑度的记录表面，基片优选具有Bekk平滑度为300秒或更短，这根据J.TAPPI No5用OKEN型实验机检测。同样，对基片的不透明度没有限制。为了获得与银盐相片基材相似的外观、特别是肉眼观察的白度，基片优选具有85%或更大的不透明度，更优选93%或更大，按照JIS P 8138测定。

除了无机颜料-阳离子树脂复合细粒子之外，本发明的喷墨记录片材的油墨接收层还含有粘合剂（粘附剂），用于将阳离子复合细粒子彼此粘合，并将阳离子复合细粒子与基片粘合。

粘合剂（粘附剂）含有选自下列物质的至少一种：例如水溶性聚合物材料，例如聚乙烯醇化合物，例如聚乙烯醇，和改性聚乙烯醇，例如阳离子改性的聚乙烯醇，和甲硅烷基改性的聚乙烯醇；蛋白质化合物，例如酪蛋白、大豆蛋白和合成蛋白；淀粉；纤维素衍生物，例如羧甲基纤维素和甲基纤维素；以及水分散性树脂，例如共轭二烯聚合物胶乳，例如苯乙烯-丁二烯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物；丙烯酸类聚合物胶乳；以及乙烯基共聚物胶乳，例如苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。上述用于粘合剂的聚合物材料可以单独使用或以两种或多种混合物的形式使用。

在用于本发明的粘合剂中，优选使用显示优异粘合效果的聚乙烯醇。当使用聚合度为3500或更高的聚乙烯醇时，含有聚乙烯醇的涂料液体显示高的粘度，从而在从该涂料液体形成油墨接收层的过程中，在用热空气鼓风来干燥涂布的涂料液体的过程中在油墨接收层中产生裂纹的情况得到抑制。同样，当皂化度为95%或更高的聚乙烯醇用于油墨接收层时，由于涂

在油墨接收层上的油墨引起的聚乙烯醇的溶胀少，从而所得的油墨接收层显示改进的油墨吸收性能。

一般来说，无机颜料-阳离子树脂复合细粒子或者无机颜料-阳离子树脂复合细粒子和其它颜料一起与粘合剂之间的固体质量比优选在100: 2至100: 200的范围内，更优选在100: 5至100: 100的范围内。如果粘合剂的含量太高，则在所得油墨接收层中的阳离子复合细粒子之间形成的孔会变小，进而难以获得具有高油墨吸收速率的油墨接收层。同样，如果粘合剂的含量太小，则所得的油墨接收层显示不足的防裂性。

在本发明的喷墨记录片材中，油墨接收层任选地含有选自以下物质的至少一种作为记录油墨图象的耐光性改进剂：酚类化合物，硼酸，硼酸盐和环糊精化合物。在油墨接收层具有两层或更多层层合结构的情况下，用于油墨图象的耐光性改进剂优选包含在油墨接收层的最外层记录层中。

在本发明中，用作油墨图象的耐光性改进剂的酚类化合物例如包括二羟基苯、二羟基苯磺酸及其水溶性盐，二羟基苯二磺酸及其水溶性盐，单羟基苯磺酸及其水溶性盐、羟基苯甲酸及其水溶性盐，磺基水杨酸及其水溶性盐，熊果甘（albutin）、单萘酚、单萘磺酸及其水溶性盐，二萘酚二萘磺酸及其水溶性盐。酚类化合物优选选自氢醌、氢醌磺酸、氢醌-二磺酸、吡咯并儿茶酚、吡咯并儿茶酚-3,5-二磺酸、羟基苯甲酸、磺基水杨酸盐、羟基苯磺酸盐、熊果甘、各种萘酚化合物。特别是，氢醌化合物、吡咯并儿茶酚化合物和/或萘酚磺酸盐优选用于赋予记录油墨图象以优异的耐光性。在这些化合物中，特别是吡咯并儿茶酚-3,5-二磺酸盐（钠盐，TYLON）、对羟基苯磺酸盐和/或氢醌- β -D-苷会使得在所得记录片材上记录的油墨图象的耐光性得到显著提高。

此外，酚类化合物任选地与各种金属盐一起使用，例如钠、镁、钙、铝、磷、钛、铁、镍、铜和锌的硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、柠檬酸盐或丙酸盐。特别是，当酚类化合物与选自二价金属盐的金属盐、优选镁或钙的氯化物一起使用时，在所得记录片材上记录的油墨图象的耐光性得到显著提高。通过组合使用金属盐和酚类化合物而使油墨图象的耐光

性得到显著提高的原因还不太清楚。假定用于喷墨记录的染料（其在光辐射下的耐褪色性差）被酚类化合物或酚类化合物和金属盐的组合稳定化和保护。

用作油墨图象耐光性改进剂的硼酸和硼酸盐包括原硼酸、偏硼酸、四硼酸、原硼酸盐、偏硼酸盐、四硼酸盐、五硼酸盐和八硼酸盐。用于形成硼酸盐的金属包括碱金属（钠、钾等），以及碱土金属（钙、镁、钡等）。

用作油墨图象耐光性改进剂的环糊精化合物包括 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精、烷基化环糊精、羟基烷基化环糊精、和阳离子改性的环糊精。其中， γ -环糊精具有高的水溶性，从而可以高效率地包含在油墨接收层中，在实践中特别有用。

在油墨接收层中，油墨图象耐光性改进剂的含量根据阳离子复合细粒子的组成而变化，并处于不影响所得油墨接收层的油墨吸收性能的适宜范围内。

对油墨接收层的涂布量没有限制。通常，油墨接收层的涂布量优选总共是 $1-100\text{g/m}^2$ ，更优选 $2-50\text{g/m}^2$ 。当涂布量低于 1g/m^2 时，所得的油墨接收层的均匀性不令人满意，且平滑性不足，而当涂布量高于 100g/m^2 时，所得的油墨接收层可能会开裂。

用于形成油墨接收层的涂布机可以选自常规的涂布设备，例如刮刀涂布机、风刀涂布机、辊涂机、绕线棒式涂布机、凹版涂布机、棒式涂布机、浸涂机、模具涂布机、幕涂机以及滑珠涂布机。

实施例

下面将通过实施例描述本发明，但这些实施例并不限制本发明的范围。

关于无机颜料粒子，颜料的二级粒子或含有颜料二级粒子的粒子的粉碎不会引起颜料初级粒度的变化。

在实施例中，喷墨记录片材用作为基片的聚乙烯树脂涂布的纸张生产，这种纸张是非油墨介质吸收性片材，以便精确地评价在基片上形成的仅仅

油墨吸收层的记录性能，同时尽可能地防止基片对油墨接收层的影响；和在基片上形成油墨吸收层。

实施例1

基片的生产

从标准打浆度为250ml（按照JIS P 8121测定）的软木漂白的牛皮纸浆（NBKP）和标准打浆度为280ml的硬木漂白的牛皮纸浆（LBKP）按2: 8的质量比制备稠度为0.5%质量的含水纸浆。将含水纸浆与基于纸浆混合物干重计的2.0%质量的阳离子改性淀粉、0.4%质量的烷基乙烯酮二聚体、0.1%质量的阴离子改性聚丙烯酰胺树脂、和0.7%质量的聚酰胺聚胺表氯醇一起混合，同时充分搅拌，得到用于造纸的纸浆。用于造纸的纸浆进行造纸工艺，其中使用Fourdrinier机，所得的湿纸张连续地通过干燥器、表面施胶装置和机械压延机，得到基本质量为 $180\text{g}/\text{m}^2$ 和密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的纸张。在表面施胶过程中，表面施胶液以5%的浓度制得，其中使羧基改性聚乙烯醇与氯化钠的混合物按2: 1的质量混合比溶解在水中，同时加热该混合物，然后将所得的表面施胶液涂在干纸张的前面和背面上，总涂层为 $25\text{ml}/\text{m}^2$ ，然后干燥，得到表面施胶的纸张。

压延后的纸张的前面和背面用电晕放电进行预处理。

另外，在使用班伯里混合器混合和搅拌的同时制备具有以下组成的聚烯烃树脂组合物

组分	质量份
长直链的低密度聚乙烯树脂 (密度为0.926g/cm ³ , 熔融指数为20g/10分钟)	35
低密度聚乙烯树脂 (密度为0.919g/cm ³ , 熔融指数为2g/10分钟)	50
锐钛矿型二氧化钛 (商品名: A-220, 由ISHIHARA SANGYO K.K.生产)	15
硬脂酸锌	0.1
抗氧化剂(商品名: Irganox 1010, 由Ciba Geigy生产)	0.03
群青(商品名: Bluish Ultramarine Blue No.2000, 由DAIICHIKASEI K.K.生产)	0.09
荧光增白剂 (商品名: UVITEX OB, 由Ciba Geigy生产)	0.3

将聚烯烃树脂组合物送入熔体挤出机, 经由T型口模在320℃的熔体温度下挤出, 从而以25g/m²的前面层合量层合压延纸张的前面(毡面)和以20g/m²的背面层合量层合压延纸张的背面(金属丝), 使层合的前面聚乙烯树脂层与前冷却辊的镜面处理的外周接触, 和使层合的背面聚乙烯树脂层与后冷却辊的粗糙外周接触, 从而将前面和背面聚乙烯树脂层冷却和固化。获得了基片, 其前表面平滑度为6000秒(按照J. TAPPI No.5测定, Ohen型实验机), 不透明度为93%(按照JIS P 8138测定)。

二氧化硅水分散体(a)的制备

使用砂磨机, 将平均二级粒度为3 μm的凝胶法二氧化硅颜料(商品名: SILOJET P 403, 由GRACE DEVISON CO.生产)重复进行在水中的粉碎-分散工序, 同时用微流化器(型号: M110/EH, 由MICROFLUIDICS生产)在水中进行进一步的粉碎-分散工序, 得到10%质量的二氧化硅水分散体(a), 它含有平均二级粒度为450nm的细二氧化硅粒子。

无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(A)的制备

使用砂磨机,将平均初级粒度为约10nm和平均二级粒度为约4.5 μm 的沉淀法二氧化硅颜料(商品名: Finesil X-45, 由TOKUYAMA K.K.生产)粉碎并分散在水中;然后,向所得的二氧化硅水分散体中,按25干固体质量份/100干固体质量份该二氧化硅水分散体的量混合阳离子树脂(商品名: HYMAX SC-700M, 由HYMO CO.生产),该树脂含有分子量为30000且具有五元环脒结构的聚合单元含量为60摩尔%的聚乙烯胺共聚物氯化铵。

用微流化器(型号: M110/EM, 由MICROFLUIDICS CO.生产)将所得的混合物进行粉碎-分散工序,然后向所得的分散体中,重复进行使用上述砂磨机进行粉碎-分散工序和使用上述微流化器进行的进一步粉碎-分散工序,得到平均二级粒度控制为800nm的-阳离子复合细粒子的目标水分散体(A)。水分散体(A)的干固体含量是8%质量。

水分散体(A)的分散性能(粘度)和分散稳定性列在表1中。

喷墨记录片材的生产

通过将具有100份干固体质量二氧化硅的二氧化硅分散体(a)与20份干固体质量的聚合度为3500且皂化度为99%或更高的聚乙烯醇(商品名: PVA 135H, 由KURARAY K.K.生产)的水溶液混合,制得总浓度为16%干固体质量的涂料液体。该涂料液体按照 $18\text{g}/\text{m}^2$ 的干质量涂在基片的前表面上,所得的涂料液体层用热空气鼓风机在 120°C 下干燥,形成内侧记录层。

通过将100份干固体质量的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(A)与20份干固体质量的聚乙烯醇(商品名: PVA 135H, 由KURARAY K.K.生产)的水溶液混合,制得浓度为7.5%干固体质量的另一种涂料液体。这种涂料液体按照 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的干质量涂在内侧记录层的表面上,所得的另一涂料液体层用热空气鼓风机在 120°C 下干燥,形成最外层记录层。获得含有内侧记录层和最外层记录层的双层油墨接收层。

实施例2

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是在水分散体(A)中，阳离子复合细粒子具有控制为400nm的平均二级粒度，和阳离子细粒子的水分散体(A)的总干固体浓度是8%质量。

实施例3

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(A)用通过以下工序制备的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(B)代替。

无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(B)的制备

通过使用砂磨机在水中分散-粉碎工序以及使用纳米化机进行进一步的分散-粉碎工序，将热解法二氧化硅颜料(燃烧法二氧化硅，商品名：Rheorosil QS-30，由TOKUYAMA K.K.生产，比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 和平均初级粒度为约10nm)粉碎并分散在水中，然后将所得的分散体分类，得到10%质量的平均二级粒度为80nm的细二氧化硅粒子的水分散体(B)。

将水分散体(b)与15干固体质量份/100干固体质量份二氧化硅分散体(b)的阳离子树脂(商品名：HYMAX SC-700M，由HYMO CO.生产)混合，该树脂含有分子量为30000且具有五元环脬结构的聚合单元含量为60摩尔%的聚乙烯胺共聚物氯化铵，使得二氧化硅粒子与阳离子树脂彼此聚集，所得的混合物显示增大的粘度。用纳米化机将所得的粘度增大的聚集分散体重复进行粉碎-分散工序，得到目标二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子的水分散体，其平均二级粒度为200nm，干固体含量是8%质量。

实施例4

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(A)用通过以下工序制备的水分散体(C)代替。

无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(C)的制备

使用砂磨机，将平均初级粒度为30nm的氧化铝粒子（ γ -氧化铝，商品名：AKP-G020，由SUMITOMO KAGAKUKOGYO K.K.生产）粉碎并分散在水中。将所得的水分散体（c）与5千固体质量份（以氧化铝计）/100千固体质量份水分散体（c）的阳离子树脂（商品名：HYMAX SC-700，由HYMO CO.生产）混合，该树脂含有分子量为30000且具有五元环脒结构的聚合单元含量为60摩尔%的聚乙烯胺共聚物氯化铵。用微流化器（型号：M110/EH，由MICROFLUIDICS CO.生产）将所得的分散体重复进行粉碎-分散工序，得到平均二级粒度为400nm的氧化铝-阳离子树脂复合细粒子的目标水分散体（C），其干固体含量是10%质量。

实施例5

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是商品名为HYMAX SC-700的阳离子树脂用另一种阳离子树脂代替（商品名：HYMAX SC-700L，由HYMO CO.生产），该树脂含有分子量为200000且具有五元环脒结构的聚合单元含量为60摩尔%的聚乙烯胺共聚物氯化铵。所得的水分散体含有平均二级粒度为200nm的二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子，其干固体含量是8%质量。

对比例1

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是水分散体（A）用通过以下工序制备的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体（D）代替。

无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体（D）的制备

将平均初级粒度为约10nm和平均二级粒度为约2.6 μm 的沉淀法二氧化硅颜料（商品名：FINESIL X-37，由TOKUYAMA K.K.生产）以10%质量的浓度分散在水中，然后将二氧化硅分散体与15千固体质量份/100千固体质量份二氧化硅的阳离子树脂（商品名：HYMAX SC-700M）混合，该树脂含有具有五元环脒结构的聚合单元含量为60摩尔%的聚乙烯胺共聚

物氯化铵。使用均相混合机以1000rpm的旋转速率将该混合物分散30分钟。得到含有平均二级粒度为2600nm的二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子的水分散体(D)，其干固体含量是8%质量。

对比例2

按照与实施例1相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是商品名为HYMAX SC-700M的阳离子树脂用另一种阳离子树脂代替(商品名: UNISENCE CP-103, 由SENKA K.K.生产)，该树脂含有聚二烯丙基二甲基氯化铵且分子量为100000，所得的水分散体含有平均二级粒度为200nm的二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子，其干固体含量是8%质量。

对比例3

按照与实施例2相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是在制备水分散体的过程中，将二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子的平均二级粒度控制为1.5 μm 。所得的水分散体含有干固体含量为8%质量的二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子。

对比例4

按照与实施例2相同的方式制备喷墨记录片材，不同的是在制备二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子的过程中，将商品名为FINESIL X-45(由TOKUYAMA K.K.生产)的沉淀法二氧化硅用平均初级粒度为约50nm和平均二级粒度为约1.6 μm 的另一种沉淀法二氧化硅代替(商品名为MIZUKASIL P-527, 由MIZUSAWA KAGAKU K.K.生产)，和通过用砂磨机将这些粒子粉碎和分散在水中来制备二氧化硅水分散体。所得的阳离子复合细粒子水分散体含有平均二级粒度为400nm的二氧化硅-阳离子树脂复合细粒子，干固体含量为8%质量。

评价实验

在每个实施例和对比例中，无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体的分散性能和分散稳定性，以及用该水分散体制备的喷墨记录片材的光泽度和油墨吸收性能，以及在该记录片材上记录的油墨图象的耐水性和耐湿吸墨性通过以下实验来评价。

用于评价实验的印刷机是喷墨印刷机(型号: PM-900C, 由EPSON K.K. 生产)。

同样在印刷油墨图象的耐湿吸墨性实验中，图象的图案是ISO 12640: 1997 (E)，NIA Portrait。

(1) 分散体的分散性能

在制得水分散体并在室温下静置1小时之后，所得的分散体的粘度用B型粘度计检测。

(2) 分散稳定性

在制得水分散体并在室温下静置1小时之后，检查所得的水分散体，确定分散体是否凝胶化。

(3) 喷墨记录片材的光泽度

按照JIS P 8142，使用光泽度计(型号: GM-26PRO/Auto, 由MURAKAMI SEARCH LABORATORY K.K.生产)对喷墨记录片材的样品进行75度镜面光泽检测。

(4) 油墨吸收性能

将具有绿色油墨和蓝色油墨的固体印刷品涂在喷墨记录片材样品上，用肉眼观察记录片材样品的油墨吸收性能，并按照以下四个等级评价。

等级	油墨吸收性能
4	油墨吸收率高，没有发现油墨溢出图象。
3	没有发现油墨溢出图象。
2	发现油墨的吸收不均匀
1	油墨溢出图象

(5) 油墨图象的耐湿水性

将具有绿色油墨和蓝色油墨的固体印刷品涂在喷墨记录片材样品上，使印刷的记录片材样品静置24小时。然后将一滴水滴在印刷样品的印刷部分，滴下之后1分钟时，擦去水滴。然后用肉眼观察样品的印刷部分的被水润湿的部分，并按照以下四个等级评价检测结果。

等级	耐水性
4	没有发现吸墨
3	发现非常轻微的吸墨，良好。
2	发现轻微的吸墨，可以实际使用
1	发现显著的吸墨，不能实际使用

(6) 油墨图象的耐湿吸墨性

按照与上述(5)中相同的方式进行固体印刷。将固体印刷的样品在环境实验室中储存2天，温度为35℃，相对湿度为85%。然后用肉眼观察油墨图象，确定是否在图象上出现湿吸墨。按照以下四个等级评价检测结果。

等级	耐湿吸墨性
4	没有发现显著的湿吸墨，很好
3	发现轻微的吸墨，可以实际使用。
2	发现吸墨，实际使用性低
1	发现显著的吸墨，不能实际使用

实验结果列在表1中。

表1

项目 实施例编号	无机颜料-复合细粒子的水分散体				喷墨记录片材			
	阳离子复合细粒子的 平均二级粒度 (nm)	分散性能 (粘度)(cps)	分散 稳定性	75度镜面 光泽度(%)	油墨吸 收性能	油墨图象 的耐水性	油墨图象的 耐湿吸墨性	
实 施 例	1	800	100	良好	20	3	3	4
	2	400	80	良好	30	3	3	4
	3	200	50	良好	50	3	3	4
	4	400	150	良好	52	2	3	3
	5	200	100	良好	48	4	3	4
对 比 例	1	2600	100	良好	8	1	1	1
	2	200	300	粘度增 加	40	3	1	1
	3	1500	500	凝胶化	12	2	2	1
	4	400	100	良好	25	2	2	1

表1清楚地显示，本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体具有优异的分散性能和分散稳定性，在用该水分散体制备的本发明喷墨记录片材上记录的油墨图象具有与银盐照相图象相当的良好光泽度，和满意的耐水性和满意的耐湿吸墨性。

工业应用性

在实践中，本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体具有优异的分散性能和分散稳定性，用该水分散体制备的本发明的喷墨记录片材显示优异的光泽度和油墨吸收性能，在该记录片材上记录的油墨图象具有优异的耐水性和耐湿吸墨性。所以，本发明的无机颜料-阳离子树脂复合细粒子的水分散体和喷墨记录片材在实践中非常有用。