

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825372.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332989C

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02825372.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] US [31] 60/342,324

[32] 2002.10.22 [33] US [31] 60/420,441

[86] 国际申请 PCT/EP2002/014319 2002.12.16

[87] 国际公布 WO2003/054029 英 2003.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 W·L·伦茨 R·拉维钱德兰

A·J·奈斯比 J·苏哈多尔尼克

M·G·伍德 R·熊

[56] 参考文献

EP580079A 1994.1.26

CN1271400A 2000.10.25

WO0037259A 2000.6.29

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 谭明胜

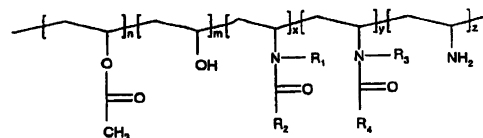
权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

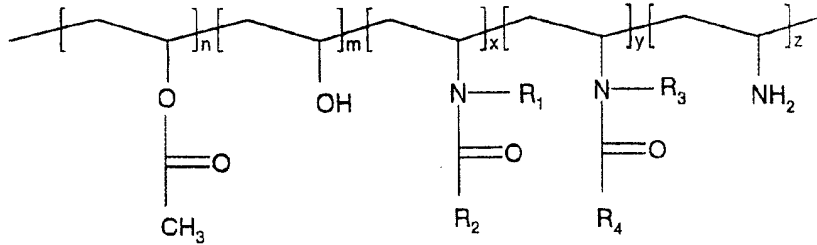
聚乙烯醇-共-聚(N-乙烯基甲酰胺)共聚物

[57] 摘要

本发明涉及喷墨记录介质体系，它包括下式的聚(乙烯醇)-共-聚(N-乙烯基甲酰胺)，其中，n 为 0-约 20 摩尔百分数，m 为约 50-约 97 摩尔百分数，x 为 0-约 20 摩尔百分数，y 在 0-约 20 摩尔百分数，z 为 0-约 2 摩尔百分数和 x+y 为约 3-20 摩尔百分数，R₁ 和 R₃ 独立是 H；3-丙酸或其 C₁-C₆ 烷基酯类；或是 2-甲基-3-丙酸或其 C₁-C₆ 烷基酯类；和 R₂ 和 R₄ 独立是 H 或 C₁-C₆ 烷基。



1. 一种喷墨记录介质体系，包括载体和其上的一层或多层涂层，其中至少一层涂层包括下式的共聚物：



其中，n 为 0-20 摩尔百分数，

m 为 50-97 摩尔百分数，

x 为 0-20 摩尔百分数，

y 为 0-20 摩尔百分数，

z 为 0-2 摩尔百分数，和

x+y 为 3-20 摩尔百分数，

并且 n、m、x、y 和 z 的总摩尔百分数为 100，

R₁ 和 R₃ 独立是 H；3-丙酸或其 C₁-C₆ 烷基酯；或是 2-甲基-3-丙酸或其 C₁-C₆ 烷基酯，和

R₂ 和 R₄ 独立是 H 或 C₁-C₆ 烷基，

其中所述共聚物的重均分子量 Mw 为 10,000-300,000。

2. 按照权利要求 1 的记录介质体系，其中所述共聚物的重均分子量 Mw 为 30,000-130,000，和其中

n 为 0-5 摩尔百分数，

m 为 75-90 摩尔百分数，

x 为 0-20 摩尔百分数，

y 为 0-20 摩尔百分数，

z 为 0-2 摩尔百分数和

x+y 为 3-20 摩尔百分数。

3. 按照权利要求 1 的记录介质体系，它包括直接在载体上的一层涂层，其中该涂层包括所述共聚物。

4. 按照权利要求 1 的记录介质体系，它包括载体和至少一层喷墨墨汁接受层，其中一层或多层所述接受层包括所述共聚物。

5. 按照权利要求 4 的记录介质体系, 其中一层或多层所述接受层还包括至少一种聚合物, 选自明胶、淀粉、丁苯橡胶胶乳、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物、聚丙烯酸、丁腈橡胶胶乳、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氨酯胶乳和分散体、乙烯醇/乙酸乙烯酯共聚物、聚烷基噁唑啉、聚苯基噁唑啉、聚乙烯亚胺、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚(N-乙烯基杂环)、直链聚(N-乙烯基酰胺)的均聚物或共聚物、聚乙烯基胺的均聚物或共聚物和阳离子聚合物。

6. 按照权利要求 5 的记录介质体系, 其中的聚(N-乙烯基杂环)为聚(N-乙烯基吡咯烷酮)。

7. 按照权利要求 4 的记录介质体系, 它还包括在载体和一层或多层墨汁接受层之间的屏障层。

8. 按照权利要求 1 的记录介质体系, 它包括载体、至少一层喷墨墨汁接受层、和保护涂层, 其中该保护涂层包括所述共聚物。

9. 按照权利要求 4 的记录介质体系, 它包括保护涂层。

10. 按照权利要求 4 的记录介质体系, 它包括保护涂层, 其中该保护涂层包括所述共聚物。

11. 按照权利要求 7 的记录介质体系, 它包括保护涂层。

12. 按照权利要求 7 的记录介质体系, 它包括保护涂层, 其中该保护涂层包括所述共聚物。

13. 按照权利要求 1 的记录介质体系, 它还包括喷墨墨汁。

14. 按照权利要求 1 的记录介质体系, 它还包括一种或多种颜料、填料或有机颗粒, 选自无定形二氧化硅、结晶二氧化硅、三水合铝、高岭土、滑石、白垩、膨润土、沸石、玻璃珠、碳酸钙、硅酸钾钠铝、硅藻土、铝的硅酸盐、镁的硅酸盐、二氧化钛、聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯、淀粉、聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚四氟乙烯。

15. 按照权利要求 1 的记录介质体系, 它还包括一种或多种添加剂, 这些添加剂选自表面活性剂、抗静电剂、增稠剂、悬浮剂、pH 控制化合物、光稳定剂、抗氧化剂、润湿剂、抑菌剂、交联剂和荧光增白剂。

16. 按照权利要求 15 的记录介质体系, 其中添加剂选自酚类抗氧

剂、羟基苯并三唑类紫外光吸收剂、二苯酮紫外光吸收剂、羟基苯并三嗪紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂。

17. 按照权利要求 1 的记录介质体系，其中所述载体包括纤维素酯、乙酸纤维素、聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚(乙酸乙烯酯)、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸及其甲酯和乙酯、聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺、聚醚、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯或聚磺酰胺。

18. 按照权利要求 17 的记录介质体系，其中聚酯为聚(对苯二甲酸乙二酯)。

19. 按照权利要求 17 的记录介质体系，其中聚酰胺为尼龙。

20. 按照权利要求 1 的记录介质体系，其中所述载体是纸或透明聚(亚乙基)对苯二酸酯。

21. 按照权利要求 1 的记录介质体系，其中

n 为 0-20 摩尔百分数，

m 为 65-97 摩尔百分数，

x 为 3-20 摩尔百分数，

y 为 0，

z 为 0-2 摩尔百分数，和

x+z 为 3-20 摩尔百分数。

22. 按照权利要求 1 的记录介质体系，其中

n 为 0-5 摩尔百分数，

m 为 75-97 摩尔百分数，

x 为 3-20 摩尔百分数，

y 为 0，

z 为 0-2 摩尔百分数

x+z 为 3-20 摩尔百分数，和

R₁ 和 R₂ 是 H。

23. 一种包括按照权利要求 1 的共聚物的喷墨墨汁。

24. 一种用于制备喷墨记录介质体系的方法，该方法包括在载体上涂布一层或多层涂层，其中至少一层涂层包括按照权利要求 1 的共聚物。

聚乙烯醇-共-聚(N-乙烯基甲酰胺)共聚物

本发明涉及喷墨记录介质，尤其涉及包括某些聚(乙烯醇)-共-聚(N-乙烯基甲酰胺)共聚物的喷墨介质涂层。

墨喷印刷技术用于例如图像(透明)、制版印刷、工程制图和家庭办公应用。对用于这些场合的喷墨记录介质的性能要求包括墨汁有效吸收性能、快速干燥、良好色牢度、高图像清晰度、印刷图象对光、大气污染物和湿度影响的外形稳定性和档案稳定性。

接受喷墨墨汁图像的各单独层被称为是喷墨介质或喷墨接受体。喷墨介质可仅由纤维素纤维纸组成或包括纤维素纤维和在纤维之间的空间可吸收墨汁的填料。

喷墨记录纸也可以是覆盖型的，它例如可包括纸(或载体)、一层或多层墨汁接受层或墨汁吸收层，和任选保护涂层。墨汁接受层是接受墨汁或图像的干燥层。薄的保护涂层一般用于对底层提供实体保护或保护图像。保护层可以降低粘合性，提供光泽外观并象其它层一样，赋予可对墨汁专门组分起载体作用的墨汁接受表面。

在纸载体和一层或多层墨汁接受层之间一般也应用屏障层。

曾尝试过使用某些聚合物或聚合物的掺混物作为喷墨记录介质的组分。一般，掺混物用于寻找吸墨性能、干燥时间和图像稳定度之间的适当平衡。

基于乙烯醇的聚合物一般用于喷墨记录介质，因为其亲水性，对高印刷密度的贡献、良好的颜料粘结性、有利的流变性和与添加剂诸如荧光增白剂的协同作用。在喷墨印刷介质纸涂层中对完全和部分皂化的聚(乙烯醇)的应用，描述于“Using Polyvinyl Alcohol in Ink-jet Printing Paper (喷墨印刷纸中聚乙烯醇的应用)”(TAPPI Journal, January 1997, pp. 68-70)中。

基于乙烯醇的聚合物被用于两主要类型墨汁接受层的各层：所谓致密聚合物系，包含不含着色剂或着色剂含量极低(一般< 5重量%)的聚合物，和所谓微米孔隙和纳米孔隙接受层，其中聚合物被掺混有较高含量(约25-90重量%)的无机颜料，诸如高岭土、硅石、碳酸钙、氧化铝、勃姆石等。致密聚合物接受体涂层，就耐晒性和耐受大气气体(如

臭氧、NO_x、SO_x)引起的图像退色而论,一般提供良好的图像稳定性能,但存在印刷图像的墨汁干燥速度较慢和防水/防潮性能较差的问题。纳米孔隙和微米孔隙介质具有明显快速的墨汁干燥速度和耐湿性,但在用基于染料的喷墨墨汁印刷时,产生的图像更易受光线和大气气体的影响。

用于记录介质的含阳离子、阴离子、非离子和各种活性改性剂的聚(乙烯醇)的聚合物,被描述于 US 4,617,239, US 5,662,997、US 5,710,211 和以下几种参考文献中,其中也列举了一些喷墨接受层组合物的代表性实例。

US 4,503,111 教导了一种记录介质,它是一种涂料,包括聚乙烯吡咯烷酮和选自凝胶和聚乙烯醇的形成基质的亲水聚合物。

US 4,575,465 披露了几种喷墨透明层,包括载有一层包括乙烯基吡啶/乙烯基苄基季盐共聚物和选自凝胶、聚乙烯醇和羟丙基纤维素的一种亲水聚合物的膜层的透明载体。

US 4,935,307 披露了一种墨汁接受层,包括(a)至少一种吸水亲水性的聚合材料,(b)至少一种结合酸官能基团的疏水聚合材料和(c)至少一种聚乙二醇。

US 5,206,071 教导了一种喷墨膜复合材料,包括载体、水不溶性吸水并接受墨汁的基质层,此基质层包括一种水凝胶配合物和一种聚合高分子量季铵盐。

US 6,127,037 教导了一种喷墨记录介质层,除亲水性不溶于水的聚合物或共聚物之外还包括聚烷基或聚苯基噁唑啉聚合物。

WO 0037259 教导了一种喷墨介质,包括载体、墨汁接受层和表层,表层包括含亲水组分和疏水组分二者的一种聚合物,或两种或多种这样聚合物的混合物。

US 4,880,497 和 4,978,427 教导了一种造纸的方法,利用由 10-90 摩尔%的 N-乙烯基甲酰胺与一种包括乙酸乙烯酯的第二不饱和单体共聚而成的聚合物,并在第二步骤中用酸或碱水解所得悬浮共聚物达到使 30-100 摩尔%的甲酰基团转化为氨基的程度。除乙烯胺单元外所得阳离子溶液聚合物可含有大量的乙烯醇官能团。如实施例制备中所提出的,这些水溶液聚合物也含有大量的可溶酸或酸式盐(如甲酸盐和乙酸盐)作为水解步骤的副产物。未提纯的反应物质(含水共聚物和水解

副产物)被建议添加至纸料悬浮液中用作干和湿强度剂。

US 5,194,492 和 5,300,566 教导了一种经由两相工艺制造聚(乙烯醇-共-乙烯胺)的改良方法和工艺,其中乙酸乙烯酯和 N-乙烯基甲酰胺的一种主要是无规线型的共聚物是在甲醇溶液中制备的,然后用一种催化量的碱加以皂化,得到一种聚(乙烯醇-共-N-乙烯基甲酰胺)的无盐固体中间物,随后用碱对此聚(乙烯醇-共-N-乙烯基甲酰胺)的无盐固体中间物通过浆液反应进行水解,产生所需的聚(乙烯醇-共-乙烯胺)游离碱共聚物,作为无盐固体材料。

EP 0869010 描述了几种内含乙烯醇与伯或仲乙烯胺部分的共聚物的喷墨接受层。制备这种材料采用的方法是,使乙酸乙烯酯与 N-乙烯基叔丁基氨基甲酸酯,或乙酸乙烯酯与 N-乙烯基酰胺共聚合,然后加以水解,得出优选的聚(乙烯醇-共-乙烯胺)。据报告,含这些阳离子共聚物的墨汁接受涂层对墨喷打印机具有极好的打印和耐晒性能。

US 6,060,566 描述了几种接枝共聚物,采用在聚(乙烯醇)或聚(乙烯醇-共-乙烯基酯)共聚物的存在下,使 N-乙烯基甲酰胺聚合,随后消除在接枝聚(N-乙烯基甲酰胺)链上的 1-100%的甲酰基团的方法制造。建议将也可能含有水解步骤中的可溶性副产物(即甲酸或其盐,有或无乙酸和其盐)的所得溶液聚合物,用于制造无涂层纸和纸板,作为干和湿强度树脂、滞留助剂、胶料促进剂(size promoters)、分散剂和起绉助剂。

US 5,798,173 描述了几种含共聚物的喷墨记录纸,这些共聚物是通过 N-乙烯基甲酰胺与丙烯腈的聚合,接着对乙烯基甲酰胺残基水解,以产生至少 20 摩尔%乙烯胺含量的乙烯胺共聚物而获得的。

JP 01024784 和 JP 07084091 描述了几种喷墨记录纸,具有含聚(N-乙烯基甲酰胺)或其部分水解产物[即聚(N-乙烯基甲酰胺-共-乙烯基胺)]的涂层。

JP 09302595 披露了几种造纸试剂,尤其用于喷墨记录纸的胶料(sizes)和涂料,包括乙烯醇与 N-乙烯基甲酰胺的接枝共聚物,它是用酸(如氯化铵和 HCl)加以水解接着通过加至丙酮中进行沉淀而产生固体乙烯胺共聚物酸式盐。

JP 11129609 描述了一种用于墨喷印刷的材料,包括载体和含共聚物的墨汁接受层,该共聚物包括 N-乙烯基甲酰胺和至少一种选自 N-乙

烯基酰胺、所选丙烯酸胺、和乙酸乙烯酯的单体。

US 6,096,826 教导了在喷墨纸涂料应用中使用哌啶酮改性的聚(乙烯醇)。

US 5,463,110 和 5,672,731 描述了几种组合物和方法,用于通过 N-乙烯基甲酰胺与(甲基)丙烯酸酯的 Michael 加成而制备不饱和 3-N-乙烯基甲酰胺基丙酸酯和 3-N-乙烯基甲酰胺基-2-甲基丙酸酯。这些新 N-乙烯基单体可以经自由基加成聚合反应而被聚合,以产生被官能团化的聚(N-乙烯基甲酰胺)均聚物和共聚物。

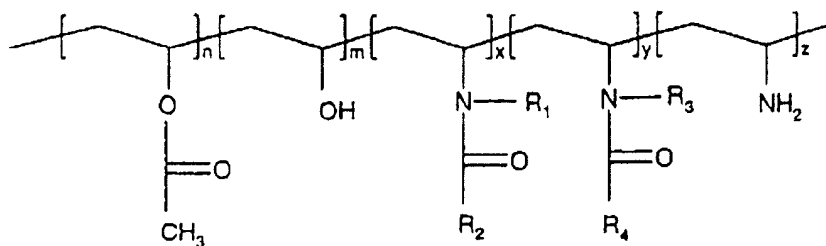
JP 2002220558 披露了含有包括非离子结构单元和离子结构单元的水溶性树脂的记录液(recording liquid)。

仍然需要平衡对喷墨介质的要求,具体地说,要使喷墨介质达到既可提供极好图像质量和印刷特性,同时又改善了图像的抗光线和/或大气污染物有害影响的稳定性能。

这个目的已经通过在—层或多层喷墨介质中采用某些乙烯醇共聚物而达到。

本发明涉及一种喷墨记录介质体系,包括载体和其上的一层或多层涂层、其中至少一层涂层包括聚乙烯醇与 N-乙烯基甲酰胺、和/或 N-乙烯基甲酰胺的衍生物的共聚物。

具体地说,本发明涉及一种喷墨记录介质体系,包括载体和其上的一层或多层涂层,其中至少一层涂层包括下式的共聚物



其中

- n 为 0-约 20 摩尔百分数,
- m 为约 50-97 摩尔百分数,
- x 为 0-约 20 摩尔百分数,
- y 为 0-约 20 摩尔百分数,
- z 为 0-约 2 摩尔百分数, 和

$x+y$ 为约 3-20 摩尔百分数,

R_1 和 R_2 独立是 H; 3-丙酸或其 C_1-C_6 烷基酯; 或是 2-甲基-3-丙酸或其 C_1-C_6 烷基酯; 和

R_3 和 R_4 独立是 H 或 C_1-C_6 烷基。

例如, n 为 0-约 15 摩尔百分数。

烷基是直链或分枝的, 是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基和正己基。

所述共聚物可称为 PVOH/NVF 共聚物。

所述 PVOH/NVF 共聚物是例如为 US 5,300,566 和 5,194,492 所述由聚(乙酸乙烯酯)-共-聚(N-乙烯基甲酰胺)的部分水解而制备的, 其相关部分在此引入作为参考。所述 PVOH/NVF 共聚物例如描述于 US 5,300,566 中第 4 栏化学式 III 中。

所述 PVOH/NVF 共聚物具有例如重均分子量 M_w 约 10,000-300,000。例如, 重均分子量约 10,000-200,000。

例如, 所述 PVOH/NVF 共聚物是不含盐的聚(乙烯醇)-共-(N-乙烯基甲酰胺)和通过这些共聚物与丙烯酸酯的迈克尔(Michael)加成反应所形成的这些共聚物的衍生物, 其中其重均分子量 M_w 为约 30,000-130,000,

n 为 0-约 15 摩尔百分数,

m 为约 65-90 摩尔百分数,

x 为 0-约 20 摩尔百分数,

y 为 0-约 20 摩尔百分数,

z 为 0-约 2 摩尔百分数和

$x+y$ 为约 3-20 摩尔百分数。

例如,

n 为 0-约 5 摩尔百分数, 和

m 为约 75-约 90 摩尔百分数。

例如,

n 为 0-约 20 摩尔百分数,

m 为约 65-97 摩尔百分数,

x 为约 3-20 摩尔百分数,

y 为 0,

z 为 0-约 2 摩尔百分数, 和
 $x+z$ 为约 3-20 摩尔百分数。

例如,

n 为 0-约 5 摩尔百分数,

m 为约 75-约 97 摩尔百分数,

x 为约 3-约 20 摩尔百分数,

y 为 0,

z 为 0-约 2 摩尔百分数,

$x+z$ 为约 3-20 摩尔百分数, 和。

R_1 和 R_2 是 H

所述 PVOH/NVF 共聚物尤其适合于喷墨接受层, 因其印刷特征极好, 而且对于由含染料喷墨墨汁所形成的印刷品, 对图象因受光线和大气污染物影响而退色的耐受性能优异。

本发明共聚物是无规的或嵌段的共聚物。

对于本发明来说, 术语“喷墨介质”、“喷墨记录介质”或“喷墨介质体系”或“喷墨记录介质体系”指的是接受喷墨墨汁的全部组合物, 或同样也指的是全部组合物的任一单层或各种单层的组合。

术语“墨汁接受层”指的是接受墨汁或形成图像层。可以认为墨汁接受层是一种要用于吸收墨汁的海绵状层。

术语“保护涂层”指的是可提供如上述的具体性能的喷墨介质体系外涂层或外表层。保护涂层一般比墨汁接受层薄。保护涂层属于最外层, 而且必须能使墨汁渗入, 或可在随后的层压步骤中涂布。

术语“载体”指的是喷墨介质的基底, 例如纸本身。该载体是天然生成材料或是合成材料。

载体是例如纸或硬或软质塑料片或膜。塑性载体可以包括透明塑料、半透明塑料、无光泽塑料、不透明塑料、涂树脂的纸、无纺合成纤维织品等。

载体可以是例如纤维素酯、乙酸纤维素、聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚(乙酸乙烯酯)、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸及其甲酯和乙酯、聚酰胺诸如尼龙、聚酯诸如聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚酰亚胺、聚醚、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚磺酰胺。

在纸载体和墨汁接受层之间采用屏障层是有利的。屏障层是例如聚烯烃，例如聚乙烯。屏障层也可以是金属箔，诸如铝箔。

包括本发明共聚物的涂层是用常规方法使之固化的。例如，该涂层是在大气条件下被风干固化、烘箱固化、或光致固化。

一般单独或结合其它树脂、填料和添加剂用于喷墨介质涂层的聚合物的实例，包括水溶性和水不溶性的树脂诸如明胶、淀粉、丁苯橡胶胶乳、(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物、聚丙烯酸、丁腈橡胶胶乳、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氨酯胶乳和分散体、乙烯醇/乙酸乙烯酯共聚物、聚烷基噁唑啉、聚苯基噁唑啉、聚乙烯亚胺、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素和各种聚(N-乙烯基杂环)诸如聚(N-乙烯基吡咯烷酮)。

与诸如低聚和聚合胺盐，如 US 5,474,843 和其它处所披露的阳离子物种一起使用本发明共聚物有利。有代表性的阳离子聚合物包括，含一种或多种选自二烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的季盐或酸式盐、二烷基氨基烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的季盐或酸式盐、卤化 N,N-二烯丙基二烷基铵、Mannich 产品等单体的那些阳离子聚合物。有代表性的是 N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯氯代甲烷季盐(DMAEA-MeCl-q)、氯化二烯丙基二甲基铵(DADMAC)等。

本发明喷墨介质体系和涂层中可以存在其它适宜组分。

为了限制或调节所用涂料的溶解度，有利的是该涂料可应用交联剂。可以选择使主题共聚物、涂料的其它组分或其组合不溶解的交联剂。对于主题共聚物的适宜交联剂包括在本领域交联聚乙醇醇已知的材料，如乙二醛、碳酸锆铵、三聚氰胺醚等。

另外的组分包括例如颜料和填料，例如无定形和结晶二氧化硅、三水合铝、高岭土、滑石、白垩、膨润土、沸石、玻璃珠、碳酸钙、硅酸铝钾钠、硅藻土、铝镁硅酸盐和其混合物。二氧化钛也可以用于某些场合。可以采用的有机颗粒包括聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯、淀粉、聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚四氟乙烯。在本发明的涂层中可采用按干涂层重量计约 0.1-90 重量%的颜料、填料和有机颗粒。聚烯烃是例如聚丙烯或聚乙烯。

有利的是可以采用所述共聚物作为微米孔隙或纳米孔隙喷墨介质

体系的粘合剂或部分粘合剂。

在涂布喷墨接受层之前,有利的是对纸底物涂布粘土或塑性树脂诸如聚乙烯或聚氯乙烯。

另外的添加剂也包括控制涂料混合物的湿润或铺展作用的表面活性剂、抗静电剂、增稠剂、悬浮剂、控制摩擦性能或改变反射性能或起隔离物作用的颗粒、pH控制化合物、光稳定剂、抗氧化剂、湿润剂、抑菌剂、交联剂、荧光增白剂等。

具体实例是淀粉、黄原胶、季铵盐、壳多糖、纤维素衍生物、及水溶性金属盐例如钙、钡、镁盐或稀土金属系列的盐。

对于墨汁着色剂已经发展了一些稳定剂体系。这些稳定剂也用于本发明喷墨介质体系。它们是例如 US 5,782,963 及 5,855,655 中所披露的,将有关公开内容引入本文作为参考。

采用作为喷墨介质体系涂层组分的另外的添加剂是有利的,所述添加剂包括那些已知类型的聚合物稳定剂。例如,选自紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、及抗氧化剂的聚合物稳定剂。

例如,适宜的另外添加剂选自:

抗氧化剂,选自烷基化单酚类、烷硫基甲酚类、氢醌类及烷基化氢醌类、生育酚类、羟基化硫代二苯基醚类、亚烷基双酚类、衍生于苄基化合物的受阻酚、羟苄基化丙二酸酯类、芳族羟苄基化合物类、基于三嗪的受阻酚类、苄基膦酸酯类、酰胺基苯酚类、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯类、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺类、抗坏血酸和胺类(aminic)抗氧化剂、例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺;和

UV 吸收剂及光稳定剂,选自 2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑类,例如,已知市售的羟基苯基-2H-苯并三唑类、2-羟基二苯酮类、被取代及未被取代的苯甲酸的酯类如 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、丙烯酸酯类及丙二酸酯类、草酰胺类、三芳基邻羟基苯基-s-三嗪类和空间位阻的胺稳定剂例如 N-H、N-酰基、N-氧基(oxyI)、N-羟基、N-烷基、N-烷氧基及 N-羟基烷氧基的受阻胺。

例如，如 US 6, 254, 724 所披露的硝酰基(nitroxyl)、羟胺及羟胺盐稳定剂用于本发明记录介质中有利。US 6, 254, 724 的有关部分在此引以参考。

例如，在本发明保护涂层中使用 UV 吸收剂有利，不论保护涂层是所制备的记录介质体系的部分，或是在随后层压成型步骤中对其涂布。

本发明的另一目的是一种制备喷墨介质体系的方法，此方法包括在载体上施涂一层或多层涂层，其中至少一层涂层包括如上所述的共聚物。

任何已知方法均可用于涂布本发明喷墨介质体系的各单个涂层。已知方法是例如 Meyer 绕线棒涂布、逆向辊涂、辊涂、绕线棒控涂布(wire-bar)、浸涂、气刀刮涂、滑涂、淋涂、刮涂、胶版印刷涂、盘绕漆包线涂布(wound wire coating)、窄缝涂、滑动料斗涂及凹版涂布。

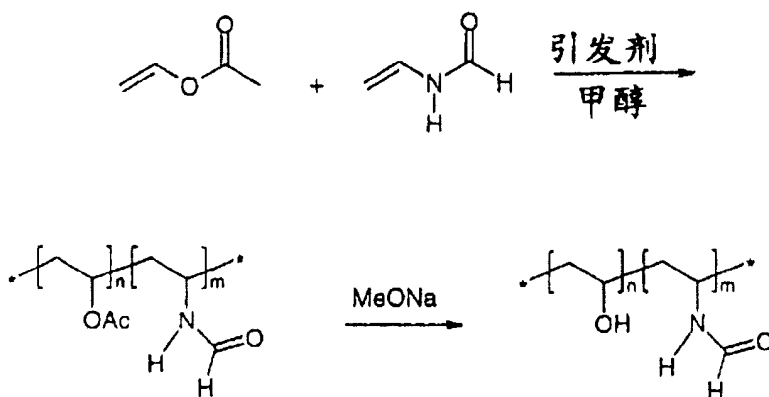
墨喷印刷的墨汁是众所周知的。这些墨汁包括液体载体及溶解或悬浮其中的染料或颜料。所用液体载体包括水或水和可与水混溶的有机溶剂的混合物。此墨汁也可以是加至记录介质体系中的添加剂或其它组分的载体。

保护涂层厚度一般约 1 微米。载体一般厚度约 12-约 500 微米。墨汁接受层一般厚约 0.5-30 微米。

以下实例是仅仅为了说明，无论如何不能被认为是对本发明任何方式的限制。

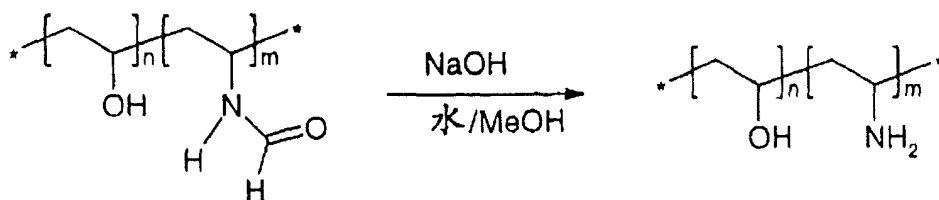
制备实施例

实施例 P 1



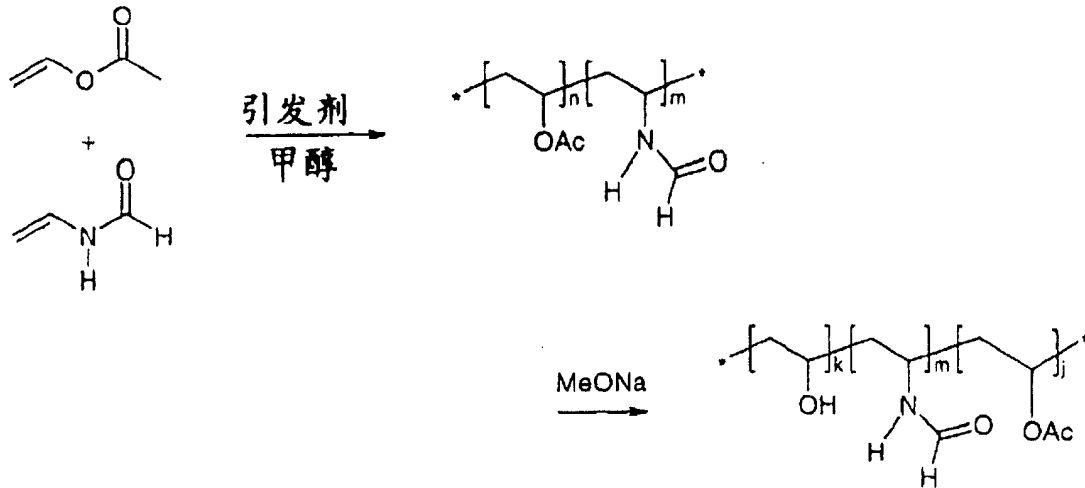
将乙酸乙烯酯(525克, 6.1摩尔)、N-乙烯基甲酰胺(45克, 0.63摩尔)和甲醇(332克, 10.4摩尔)加至装有必要辅助设备的三升实验烧瓶中。加热该物料至60℃, 用15分钟滴加溶于30毫升甲醇中的叔丁基过氧基新癸酸酯(5.5克, 0.023摩尔)。在4小时的时间内将N-乙烯基甲酰胺(80克, 1.13摩尔)和乙酸乙烯酯(720克, 8.36摩尔)的溶液加至该实验室反应器中。加完溶液后, 继续聚合15分钟。向该反应烧瓶中加入亚硝酸钠(0.5克, 0.007摩尔)的甲醇(39.6克、1.24摩尔)溶液。冷却反应物质至环境温度, 用一小时滴加甲醇钠(8克钠溶解在40毫升甲醇中)。经过滤和用1.5升甲醇洗涤, 获得一种白色固体。经干燥得到白色固体的标题无规共聚物, 称重为580克, 用凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 其分子量为146,000。

实施例 P2 比较例



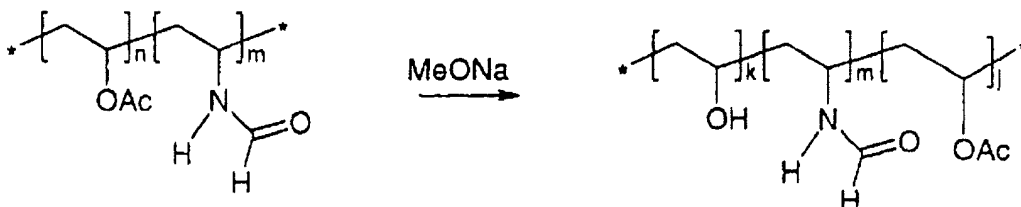
将实施例 P1 的无规共聚物(300克)和甲醇(1500克, 46.9摩尔)加至装有必要辅助设备的实验室烧瓶中。按1:1摩尔比, 向该搅拌着的悬浮液中加入50%氢氧化钠水溶液。加热此悬浮液至60℃并保持六小时。过滤并用1.5升甲醇洗涤固体。在真空炉中干燥固体直至达到恒重。得到白色固体状标题无规共聚物, 称重为280克, 经用凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 其分子量为107,000。

实施例 P3



将乙酸乙烯酯(1000克, 11.6摩尔)、N-乙烯基甲酰胺(20克, 0.28摩尔)和甲醇(395g、12.4摩尔)加至装有必要辅助设备的三升实验烧瓶中。加热该物料至60℃, 用15分钟滴加溶于25毫升甲醇中的叔丁基过氧基新癸酸酯(0.6克, 0.0025摩尔)。在4小时的时间内, 将N-乙烯基甲酰胺(30克, 0.42摩尔)和乙酸乙烯酯(600克, 6.98摩尔)的溶液加到该实验反应器中。加完溶液后继续聚合15分钟。向该反应烧瓶中加入亚硝酸钠(0.5克, 0.007摩尔)的甲醇(39.6克, 1.24摩尔)溶液。冷却反应物质至环境温度, 并用1小时滴加甲醇钠(8克钠溶于40毫升甲醇中)。经过滤和用1.5升甲醇洗涤, 获得一种白色固体。干燥后, 得到白色固体状标题无规共聚物, 称重为690克, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 其分子量为204,000。此聚合物样品的¹HNMR分析显示: -OH基团(80摩尔%)、-C(=O)CH₃(14摩尔%)和-N(H)C(=O)H(6摩尔%)。

实施例 P4



按照实施例 P3 的水解步骤, 将实施例 P3 的共聚物(212 g)进一步水解, 产生白色固体状标题共聚物(200克), 经凝胶渗透色谱法(GPC)测定, 其分子量为195,000。此聚合物样品的¹HNMR分析显示: -OH基

团 (93 摩尔%)、 $-C(=O)CH_3$ (1 摩尔%) 和 $-N(H)C(=O)H$ (6 摩尔%)。

实施例 P5 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)

加水 (173 克) 至 5 升装有必要辅助设备的实验室反应烧瓶中。用氮气使烧瓶排气并使之加热到 80°C 。向反应烧瓶中加入 2, 2'-偶氮双(脒基丙烷)二盐酸盐 (0.75 克), 接着分别用 3 和 3.5 小时同时添加乙烯基吡咯烷酮 (150 克) 和水 (150 克)。添加完毕后将反应物料在 80°C 再保持一小时, 然后冷却和过滤。得到标题共聚物为 30% 的水溶液, 其粘度为 250 厘泊 (Brookfield RVT, 20 转数/分, 测杆 3), 游离单体含量在 50 ppm 以下。

应用实施例

实施例 A1

所用市售聚合物和粘合剂是: 明胶 (Imagel 8396、Kind 和 Knox 公司) 和聚乙烯醇 (PVOH, KH20, Nippon Goshei 公司)。按照实施例 P5 合成均聚物聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)。

致密聚合物涂层制品

一般程序: 称重蒸馏水 (90 克), 加入玻璃瓶中, 用实验室混合器加以搅拌。缓慢加入固态聚合物粉末 (10 克)。然后搅拌加热所得浆液至 80°C 。保持此温度并混合 45 分钟, 之后除去热源, 使清液冷却。

明胶步骤: 称重蒸馏水 (90 克), 加入玻璃瓶中, 用实验室用混合器搅拌。缓慢加入明胶 (10 克)。然后搅拌加热所得浆液至 60°C 。保持此温度并混合 20 分钟, 之后除去热源, 使清液冷却。

利用 Meyer 绕线棒将水溶液、聚合物或明胶向下涂抹在涂过聚乙烯的纸片上, 使在烘炉干燥之后获得涂层厚度 20 微米。

印刷和氙气候老化条件

用 HP 970 Cxi 台式喷墨打印机, 把黄、洋红和青色印版 (blocks) 印刷在样品上。用 X-Rite TR938 分光光度计, 测定彩色印版上的初始反射光学密度和 CIELAB 色空间 (color space) (L^* , a^* , b^*)。按不同时间间隔, 将所得印刷品置于装有氙弧灯和内、外硅硼酸盐滤光片的 Atlas Ci65 老化试验机中。曝置条件是: 功率 = $0.35\text{w}/\text{平方米}$ (在 340 纳米下)、相对湿度 = 50% 和温度 = 50°C 。在各次曝光期之后, 用 X-rite 分光光度计测定最后反射光学密度和 CIELAB 色空间。同时报告光学密度损失百分率 ($\Delta OD\%$) 和 ΔE 值。 ΔOD 和 ΔE 计算如下:

$$((\text{初始值}-\text{最后值}/\text{初始值}) \times 100) = \Delta OD \%$$

$$[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} = \Delta E$$

按照本涂料和气候老化条件评价各种不同涂料聚合物。ΔE (DE) 值表示在所示曝光时间之后的颜色变化。低 DE 值指示颜色变化较少，是希望的。

印刷制品的褪色 (50%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	18.1
明胶	9.1
实施例 P2	4.7
实施例 P4	4.3
实施例 P1	2.9

印刷制品的褪色 (100%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	18.0
明胶	13.7
实施例 P4	4.8
实施例 P2	4.2
实施例 P1	1.2

印刷制品的褪色 (50%印刷密度, 洋红)

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	38.3
PVOH	17.5
明胶	14.9
实施例 P2	13.1
实施例 P4	10.0
实施例 P1	8.9

印刷制品的褪色 (100%印刷密度, 洋红)

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	33.0
实施例 P2	12.1
PVOH	11.8

明胶	11.7
实施例 P4	7.5
实施例 P1	6.3
<u>印刷制品的褪色(50%印刷密度, 青色)</u>	

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	17.3
明胶	12.7
实施例 P2	9.6
实施例 P4	9.5
实施例 P1	8.0

印刷制品的褪色(100%印刷密度, 青色)

涂料聚合物	DE, 96 小时之后
PVP	28.9
明胶	17.7
实施例 P1	12.0

按照本实施例涂料和气候老化条件评价各种不同涂料聚合物。光学密度变化($\Delta OD\%$)值表示在所示曝光时间之后色密度的变化。低 ΔOD 值指示色密度变化较少, 是希望的。

印刷制品的光学密度变化(50%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	39.6
明胶	18.1
实施例 P2	9.7
实施例 P4	8.6
实施例 P1	5.5

印刷制品的光学密度变化(100%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	23.6
明胶	13.9
实施例 P4	4.9

印刷制品的光学密度变化(50%印刷密度, 洋红)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	66.8
实施例 P2	25.8
明胶	22.3
PVOH	15.3
实施例 P4	13.8
实施例 P1	11.1

印刷制品的光学密度变化(100%印刷密度, 洋红)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	49.0
明胶	19.3
实施例 P2	16.6
PVOH	13.3
实施例 P1	10.9
实施例 P4	10.4

印刷制品的光学密度变化(50%印刷密度, 青色)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	46.6
明胶	33.0
实施例 P2	27.1
PVOH	24.0
实施例 P1	20.7

印刷制品的光学密度变化(100%印刷密度, 青色)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 96 小时之后
PVP	57.3
明胶	37.0
实施例 P2	26.8
实施例 P4	25.1
实施例 P1	21.9

实施例 A2,

多孔隙涂料制品

所有制品是完全含水的, 颜料与粘合剂之比 7: 1。典型的涂料组

合物包括：50.1 份颜料 (Sylojet 703C, 19 % 固体 (Grace Davison 公司))、13.6 份粘合剂 (所有粘合剂聚合物是 10 重量%水溶液) 和任选 0.08 份、0.16 份或 0.32 份的稳定剂。合并这些成分并用实验室混合器混合 20 分钟。

利用 Meyer 绕线棒将涂料制品涂抹在涂聚乙烯的纸片上，并用对流加热炉加以干燥，以使所得涂层重量达到 15 克 / 平方米。

印刷和气候老化条件

利用 HP 台式喷射 970Cxi 打印机在涂层上打印黄色、洋红和青色印版，用 X-Rite 938 光密度计进行初始 CIELAB 色空间和反射光学密度测定。在距离室内荧光灯源 3 英尺的距离下在 100 立方英尺/分的恒定空气流量下老化样品。曝光 2 个月之后，重复测定 CIELAB 和光学密度。相对湿度和温度均为环境实验室条件，不监控或不改变。

按照本实施例涂料和气候老化条件，评价各种不同涂料聚合物。 ΔE (DE) 值表示在所示曝光时间之后颜色的变化。低 DE 值表示颜色变化较少，是希望的。

印刷制品的褪色 (100%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	DE, 2 个月之后
PVOH	19.35
PVOH/化合物 A (0.16 份)	17.73
实施例 P4	11.80

化合物 A 是 N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-乙酰胺

印刷制品的彩色褪色 (100%印刷密度, 洋红)

涂料聚合物	DE, 2 个月之后
PVOH	55.59
PVOH/化合物 B (0.32 份)	44.72
实施例 P4/化合物 B (0.32 份)	39.47

化合物 B 是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1, 4-二醇

按照本实施例涂料和气候老化条件，评价各种不同涂料聚合物。光学密度变化 ($\Delta OD\%$) 值表示在所示曝光时间之后色密度的变化。低 ΔOD 值指示色密度变化较少，是希望的。

印刷制品的光学密度变化(100%印刷密度, 黄色)

涂料聚合物	$\Delta OD\%$, 2个月之后
PVOH	22.59
PVOH/化合物 A (0.16 份)	17.85
实施例 P4	13.55
实施例 P4/化合物 A(0.16 份)	12.11

化合物 A 是 N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-乙酰胺。