

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019487.2

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404275C

[22] 申请日 2004. 6. 30

[21] 申请号 200480019487. 2

[30] 优先权

[32] 2003. 7. 10 [33] US [31] 60/486,060

[86] 国际申请 PCT/EP2004/051295 2004. 6. 30

[87] 国际公布 WO2005/005155 英 2005. 1. 20

[85] 进入国家阶段日期 2006. 1. 9

[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 H · R · 邓沃尔思 A · J · 奈斯比

J · 苏哈多尔尼克 D · A · 耶尔

[56] 参考文献

WO03037641A2 2003. 5. 8

JP2000272233A 2000. 10. 3

US5891232A 1999. 4. 6

CN1819927A 2002. 7. 17

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王景朝

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

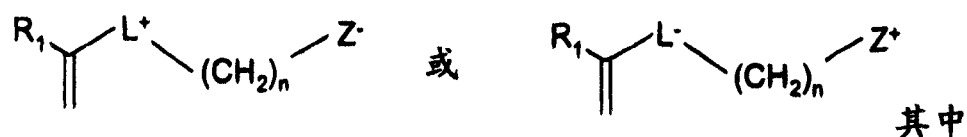
喷墨记录介质

[57] 摘要

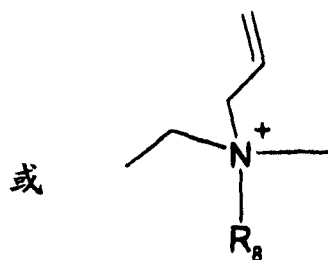
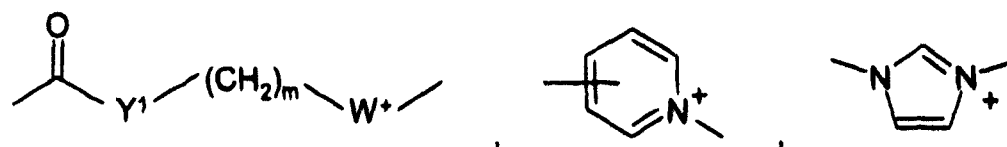
描述了一种喷墨记录介质体系，其包含至少一层涂层，包含一种两性离子的共聚物或低聚共聚物，该共聚物或低聚共聚物包含单体单元，这些单体单元源于选自两性离子单体中的至少一种单体和选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中的至少一种单体。这种介质体系表现出快速的干燥时间、优异的图像质量、二醇涂污底低、颜色并合度低和优异的耐光牢度。

1. 一种喷墨记录介质体系, 其包含支持体和在支持体上的一层或多层涂层, 其中

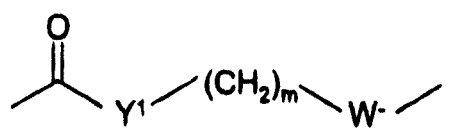
至少一层涂层包含丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物, 该共聚物含有 99.9 至 0.1 重量%的单体单元, 这些单体单元源于选自下式的两性离子单体中的至少一种单体,



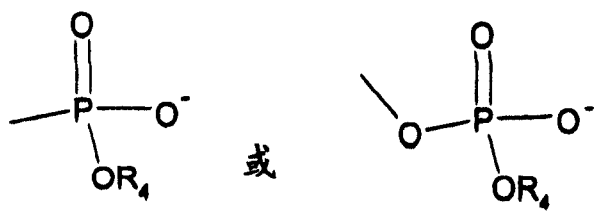
L^+ 是下式的基团



L^- 是下式的基团



Z^- 是 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$,

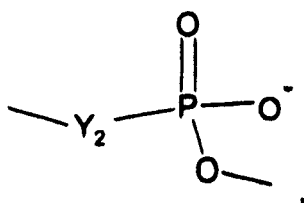


Z^+ 是 $-N^+R_5R_6R_7$,

R_1 和 R_6 独立地是氢或甲基,

W^+ 是 $-S^+R_3-$ 或 $-N^+R_2R_3-$,

W^- 是



Y_1 和 Y_2 独立地选自 $-O-$ 或 $-NR_2$;

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自氢和 1-4 个碳原子的直链或支链烷基;

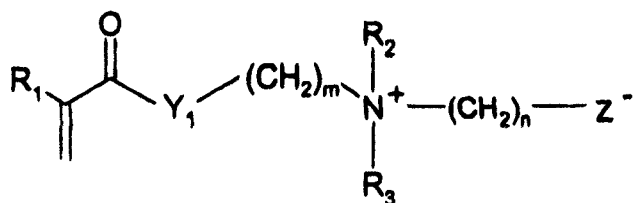
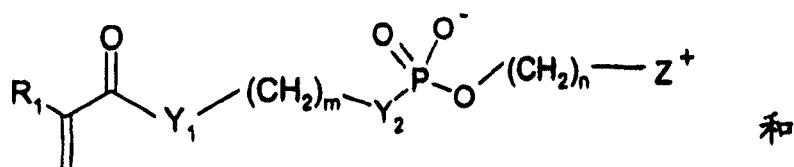
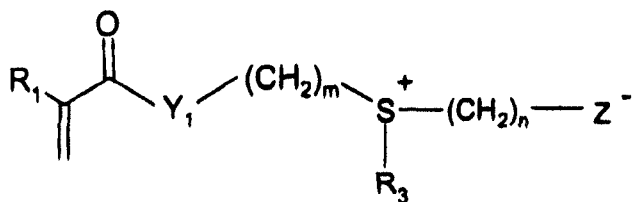
m 是 2 或 3, 且

n 是 1-5,

0.1 至 25 重量%的 N-羟甲基丙烯酰胺单体, 和

0 至约 99.8 重量%的单体单元, 这些单体单元源于至少一种另外的烯属不饱和单体。

2. 根据权利要求 1 的记录介质体系, 其中两性离子单体是下式的单体:



3. 根据权利要求 2 的记录介质体系, 其中

两性离子单体选自:

N, N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺丙基)-脍甜菜碱,
 2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵]乙基 2-甲基磷酸盐,
 2-(丙烯酰氧乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐,
 [(2-丙烯酰氧乙基)二甲基铵]甲基膦酸,
 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱,
 2-[(3-丙烯酰氧丙基)二甲基铵]乙基 2'-异丙基磷酸盐,
 氯化 1-乙烯基-3-(3-磺丙基)咪唑鎓,
 氯化(2-丙烯酰氧乙基)羧甲基甲基脍,
 1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶鎓甜菜碱,

N-(4-磺丁基)-N-甲基-N,N-二烯丙基胺铵甜菜碱和

N,N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺乙基)铵甜菜碱。

4. 根据权利要求3的记录介质体系，其中

所述两性离子单体选自

N,N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱，

N,N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱，

N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱和

N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱。

5. 根据权利要求4的记录介质体系，其中该丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物包含源于至少一种两性离子单体的单体单元，该至少一种两性离子单体选自：N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱和 N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱。

6. 根据权利要求1-5中任一项的记录介质体系，其包含源于至少一种另外的烯属不饱和单体的单体单元，该不饱和单体选自：甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、乙烯基甲基砒、醋酸乙烯酯、双丙酮丙烯酰胺和丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、氨基丙烯酸酯和氨基甲基丙烯酸酯，以及甲基丙烯酸十八烷乙氧基(20)酯和十八烷基乙氧基(10)烯丙基醚、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)酯或聚(乙二醇)单甲醚单(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1-5中任一项的记录介质体系，其中该丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物包含源于至少一种两性离子单体的单体单元，该至少一种两性离子单体选自：N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱和 N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱，并且另外的烯属不饱和单体是聚(乙二醇)单甲醚单(甲基)丙烯酸酯。

8. 根据权利要求1的记录介质体系，其包含直接位于支持体上的涂层，其中该涂层包含丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物。

9. 根据权利要求1的记录介质体系，其包含
支持体，和

至少一层喷墨油墨接收层, 和
任选的保护涂层,

其中一层或多层所述喷墨油墨接收层包含丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物; 或其中该保护涂层包含丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物, 或其中该喷墨油墨接收层和该保护涂层均包含丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物。

10. 根据权利要求 9 的记录介质体系, 其进一步包含在该支持体和一层或多层油墨接收层之间的阻隔层。

11. 根据权利要求 1 的记录介质体系, 其中所述支持体包括纤维素酯、醋酸纤维素、聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚(醋酸乙烯酯)、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸及聚甲基丙烯酸甲酯和乙酯、聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺、聚醚、聚氯乙烯或聚磺酰胺。

12. 根据权利要求 11 的记录介质体系, 其中所述聚酰胺是尼龙, 所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯。

13. 根据权利要求 1 的记录介质体系, 其包含纳米孔涂层或微孔涂层。

14. 一种喷墨油墨, 其包含如权利要求 1 所限定的丙烯酰胺/两性离子的共聚物或低聚共聚物和 N-羟甲基丙烯酰胺。

喷墨记录介质

技术领域

本发明涉及喷墨记录介质，特别是涉及含有特定两性离子的共聚物或低聚共聚物的喷墨涂层，这些两性离子的共聚物或低聚共聚物含有源于羟基官能单体或醚化羟基官能单体的单体单元。

背景技术

喷墨印刷技术用于例如演讲(透明材料)、图像领域、工程绘图和家庭办公应用。用于这些应用的喷墨记录介质的性能要求包括足够的油墨吸收、快速干燥、良好的颜色牢固性、高的图像分辨率、可保存性和卷曲性能。

接收喷墨油墨图像的各层称为喷墨介质或喷墨接收材料。喷墨介质可以简单地由纤维素纤维纸组成或由纤维素纤维和填料组成，以便可将油墨吸收在纤维之间的空间内。

喷墨记录纸还可以是涂覆型的，其包括例如纸(或支持体)、油墨接收层或一层或多层油墨吸收层和任选的保护涂层。油墨接收层是接收油墨或干燥图像的层。薄的保护涂层通常用于向底层提供物理保护或用于保护图像。保护涂层可以降低发粘性，提供光泽的外观，和像其它层一样提供可以用作特定油墨组分载体的油墨接收表面。也通常使用在纸支持体和一层或多层油墨接收层之间的阻隔层。

已经尝试使用特定的聚合物或聚合物共混物作为喷墨记录介质的组分。一般来说，共混物用于发现油墨吸收、干燥时间和图像性能的适宜平衡。

美国专利 4503111 教导了一种记录介质，它是一种涂料，包含聚乙烯基吡咯烷酮和选自明胶和聚乙烯醇的形成基体用的亲水性聚合物。

美国专利 4575465 公开了喷墨透明材料，包含透明支持体，该支持体带有含乙烯基吡啶/乙烯基苄基季铵盐共聚物和选自明胶、聚乙烯醇和羟丙基纤维素的亲水性聚合物的层。

美国专利 4935307 公开了油墨接收层，含有 (a) 至少一种吸水的亲水聚合物材料，(b) 至少一种引入酸官能团的疏水聚合物材料，和 (c)

至少一种聚乙二醇。

美国专利 5206071 教导了喷墨膜复合材料，包含支持体，一种水不溶性、水吸收性且油墨接收性的基体层，该基体层包含水凝胶配合物和聚合物高分子量季铵盐。

美国专利 6096826 教导了哌啶酮改性的聚乙烯醇在喷墨纸涂料应用中的用途。

美国专利 6127037 教导了喷墨记录介质层，包含聚烷基或聚苯基噁唑啉聚合物以及亲水性且水不溶性的聚合物或共聚物。

WO 0037259 教导了喷墨介质，包含支持体、油墨接收层和顶层，其中顶层包含一种既含亲水性组分也含疏水性组分的聚合物或者两种或多种这些聚合物的混合物。

EP 0869010 公开了在喷墨介质中接收油墨的层，包含至少一种含伯氨基或仲氨基和衍生自乙烯基酯的羟基的共聚物。能得到含羟基的基团的单体是乙烯基酯，例如丙酸乙烯酯。能得到含氨基的基团的单体是乙烯基酰胺。

WO 03/037641 教导了包含两性离子聚合物或低聚物的喷墨介质。

发明内容

已经发现，包含的单体单元源于两性离子单体和羟基官能单体或醚化羟基官能单体的特定两性离子的共聚物或低聚共聚物，当引入其中时提供极佳的喷墨介质。这种接收喷墨油墨的喷墨介质具备快速的干燥时间、优异的图像质量、二醇涂污度低、颜色并合度低和优异的耐光牢度。

本发明涉及一种喷墨记录介质体系，该体系包含支持体和和支持体上的一层或多层涂层，其中至少一层涂层包含两性离子的共聚物或低聚共聚物，其所含的单体单元源于：选自两性离子单体中的至少一种单体和选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中的至少一种单体。

具体实施方式

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”是指接收喷墨油墨的整个组合物，或者又指整个组合物的任何各层或各层的组合。这些术语还指用喷墨油墨印刷后的这些组合物或组合，即进一步含有喷墨油墨。

术语“油墨接收层”指接收油墨或形成图像的层。油墨接收层可

以看作用于吸收油墨的海绵层。

术语“保护涂层”指喷墨介质体系的顶涂层或面涂层，可以用于提供上述特定性能。保护涂层通常比油墨接收层薄。保护涂层是最外层，必须允许油墨穿透或可以在随后的层合步骤中被涂覆。

术语“支持体”指喷墨介质的基底基材，例如纸本身。本发明的支持体是天然生成材料或合成材料。

术语“源于...的单体单元”是指反应成最终共聚物或低聚共聚物的、并从而成为其一部分的起始单体。每个单独反应的单体分子当成为共聚物或低聚共聚物的一部分时是一个“单体单元”。

两性离子聚合物和共聚物公开在例如美国专利 6313246 和分别于 2001 年 11 月 2 日、2001 年 11 月 29 日和 2002 年 8 月 28 日递交的美国专利申请 60/336280、60/338534 和 60/406441 中，这些文献的相关内容经引用引入本发明作为参考。本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物是类似的，并进一步要求单体单元源于至少一种羟基官能单体或至少一种醚化羟基官能单体。

本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含例如：约 99.9 至约 0.1 重量%的单体单元，这些单体单元源于选自两性离子单体中的至少一种单体，约 0.1 至约 25 重量%的单体单元，这些单体单元源于选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中的至少一种单体，和 0 至约 99.8 重量%的单体单元，这些单体单元源于至少一种另外的烯属不饱和单体。

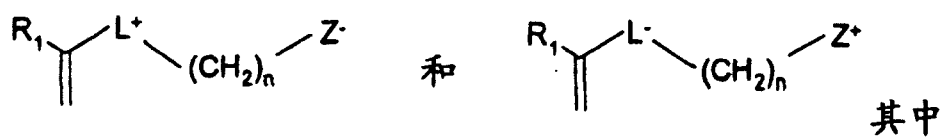
例如，本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含约 0.1 至约 10 重量%的单体单元，其源于选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中的至少一种单体。举例来说，本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含约 1 至约 5 重量%，例如约 2 至约 5 重量%，或约 2.5 重量%的单体单元，其源于选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中的至少一种单体。

单体单元的重量百分数基于该聚合物的重量。即，其不包括乳液聚合物的其它成分，例如表面活性剂、引发剂、溶剂和杀生物剂等。

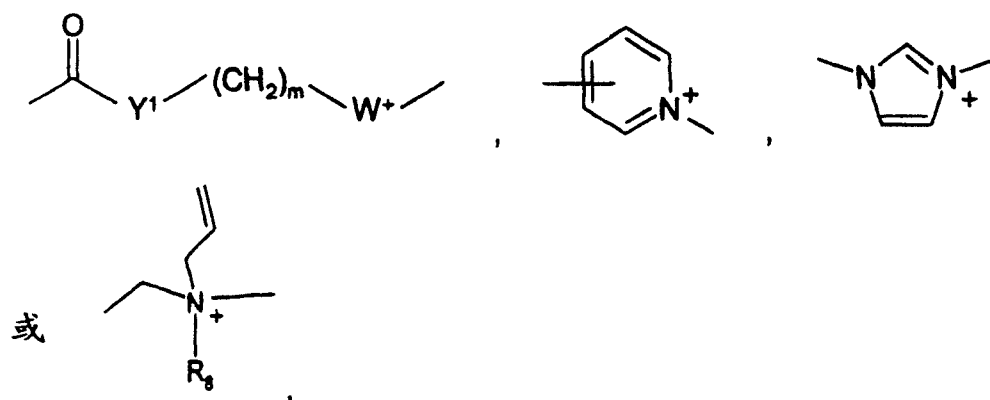
本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含源于选自两性离子单体中一种或多于一种单体的单体单元。这些共聚物或低聚共聚物包含源于选自羟基官能单体和醚化羟基官能单体中一种或多于一种单体的单体单元。这些共聚物或低聚共聚物任选地包含源于一种或多于一种另外的烯属不饱和单体的单体单元。

根据本发明的这些单体是可聚合的烯丙基、乙烯基或丙烯酰基化合物。即，它们是烯属不饱和的。

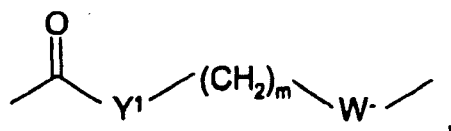
本发明的两性离子单体例如选自下式:



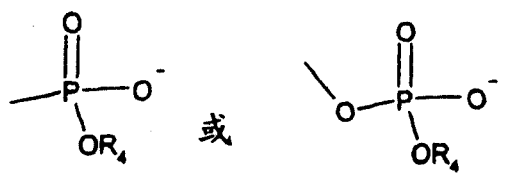
L^+ 是下式的基团



L^- 是下式的基团



Z^- 是 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$,

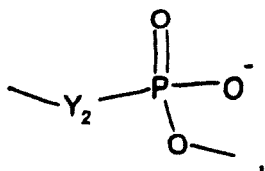


Z^+ 是 $-\text{N}^+\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$,

R_1 和 R_8 独立地是氢或甲基,

W^+ 是 $-\text{S}^+\text{R}_3-$ 或 $-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3-$,

W^- 是



Y_1 和 Y_2 独立地选自 ---O--- 或 ---NR_2 ;

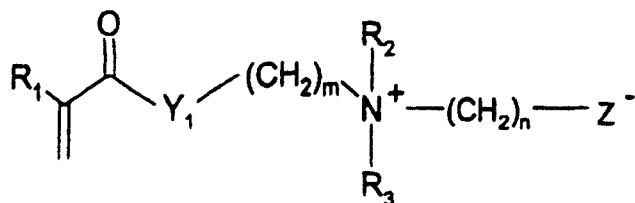
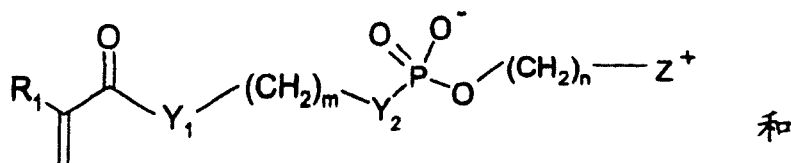
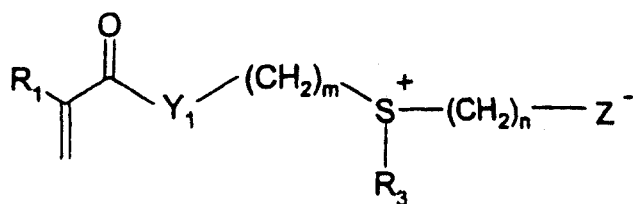
R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自氢和 1-4 个碳原子的直链或支链烷基;

m 是 2 或 3, 且

n 是 1-5.

两性离子表示一种以相等比例含有阳离子和阴离子取代基的分子, 使得分子总体上是净电荷中性的。

本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含例如源于至少一种两性离子单体的单体单元, 两性离子单体选自



两性离子单体是以相等比例含有阳离子和阴离子官能度的可聚合分子, 从而这些分子总体上是净电荷中性的。例子是:

N,N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱

(betaine)

N, N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱
 2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺丙基)-脲甜菜碱,
 2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵]乙基 2-甲基磷酸盐,
 2-(丙烯酰氧乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐,
 [(2-丙烯酰氧乙基)二甲基铵]甲基膦酸,
 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC),
 2-[(3-丙烯酰氧丙基)二甲基铵]乙基 2'-异丙基磷酸盐(AAPI),
 氯化 1-乙烯基-3-(3-磺丙基)咪唑鎓,
 氯化(2-丙烯酰氧乙基)羧甲基甲基脲,
 1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶鎓甜菜碱,
 N-(4-磺丁基)-N-甲基-N, N-二烯丙基胺铵甜菜碱(MDABS),
 N, N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺乙基)铵甜菜碱, 等等。

本发明的这些两性离子的共聚物或低聚共聚物包含例如源于至少一种两性离子单体的单体单元, 该至少一种两性离子单体选自

N, N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺丙基)-脲甜菜碱,
 2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵]乙基 2-甲基磷酸盐
 2-(丙烯酰氧乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐和
 [(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵]甲基膦酸。

例如, 本发明的这些两性离子的共聚物或低聚共聚物包含源于至少一种两性离子单体的单体单元, 该至少一种两性离子单体选自

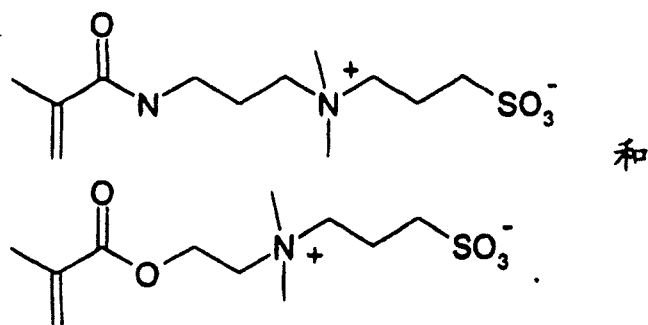
N, N-二甲基-N-丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-丙烯酰氧丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱,
 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱和

N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱。

例如, 本发明的两性离子单体选自

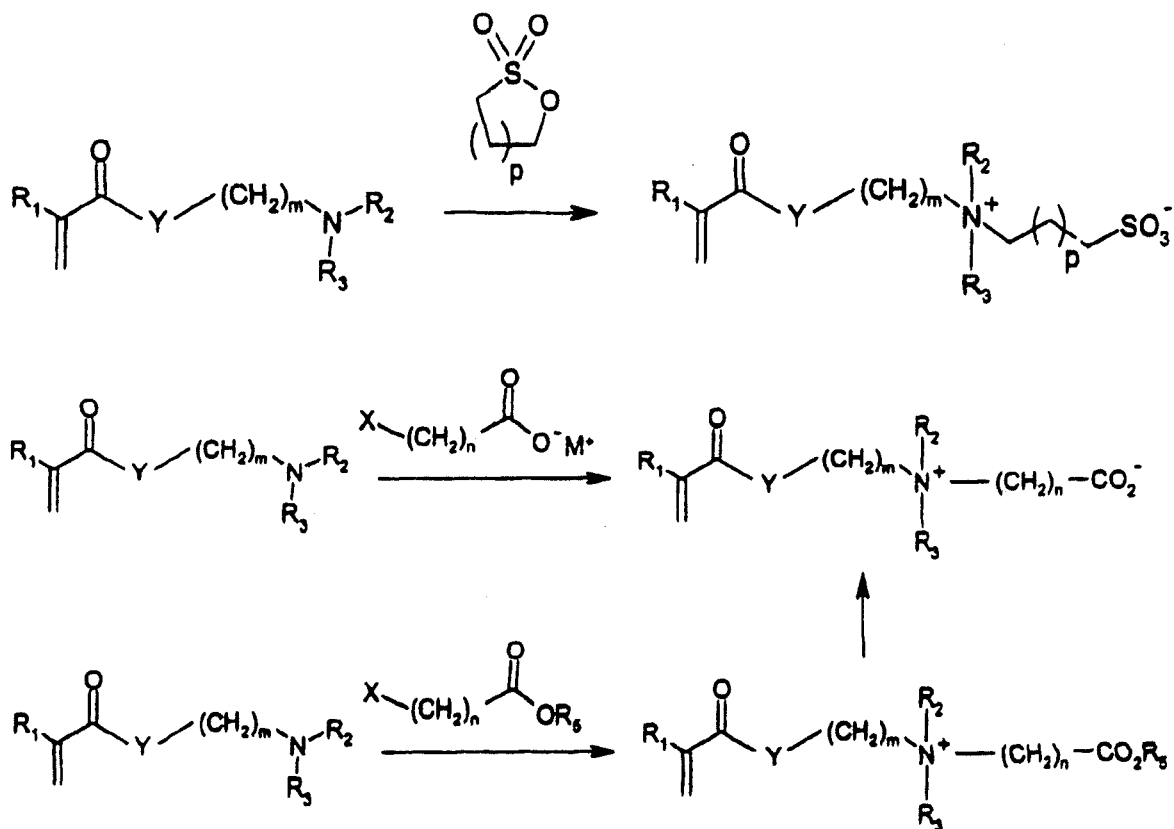
N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱和

N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱, 它们是



本发明的这些两性离子单体根据美国专利 6313246 中描述的方法制备。

它们按照以下通用路线, 在合适的有机溶剂中于合适温度和反应时间进行制备:



在上述合成路线中，X是任何能被胺反应物的亲核性氮代替的离去基团。例如，X可以是卤素、甲苯磺酸根、甲磺酸根等。M⁺是正性的抗衡离子，例如金属离子，如钠或钾。Y如对于上述Y₁或Y₂所定义的，P是1或2。

羟基官能单体为，例如丙烯酸羟烷基酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的丙烯酰胺或N-取代的(甲基)丙烯酰胺，或者是芳族、脂族或环脂族多元醇的单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯。

例如，羟基官能单体为：羟甲基、2-羟乙基、2-或3-羟丙基或2-、3-或4-羟丁基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺或N-吗啉代丙烯酰胺，或者是芳族、脂族或环脂族多元醇的单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯。

芳族多元醇一般是：氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)丙烷和甲酚。

脂族和环脂族多元醇例如是：含2至12个碳原子的亚烷基多元醇，包括：乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二甘醇、三甘醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、丙三醇、三(β-羟乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、一缩二季戊四醇、三季戊四醇和山梨糖醇。

例如，本发明的羟基官能单体是：N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯(HEMA)、丙烯酸2-羟丙基酯、丙烯酸3-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、丁二醇单乙基醚、烯丙醇、单(甲基)丙烯酸甘油酯、单丙烯酸新戊二醇酯、单丙烯酸六亚甲基二醇酯、双酚A单丙烯酸酯、4-(2-丙烯酰氧乙氧基)-4'-羟基乙氧基-二苯基丙烷、2-(2-丙烯酰基乙基)-4,6-双-(羟乙基)异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、三羟甲基乙烷单丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷单甲基丙烯酸酯、四亚甲基二醇单甲基丙烯酸酯、单甲基丙烯酸三甘醇酯、单丙烯酸四甘醇酯、单丙烯酸季戊四醇酯、季戊四醇单乙基醚、二季戊四醇单丙烯酸酯、三季戊四醇单丙烯酸酯、

1,3-丁二醇单丙烯酸酯、1,3-丁二醇单甲基丙烯酸酯、山梨糖醇单丙烯酸酯、季戊四醇-改性的单丙烯酸酯或1-羟基-4-环己烷丙烯酸酯。

例如,本发明的羟基官能单体是:N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯(HEMA)、丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、丁二醇单乙基醚、烯丙醇或单(甲基)丙烯酸甘油酯。

例如,本发明的羟基官能单体是:N-羟甲基丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯(HEMA)或甘油单((甲基)丙烯酸酯)。

例如,本发明的羟基官能单体是N-羟甲基丙烯酰胺。

醚化羟基官能单体是其中一个或多个羟基被例如1至8个碳原子的烷基、7至17个碳原子的苯基或芳烷基“醚化”(羟基的氢被替换)。例如,本发明的羟基官能单体可用甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或苄基醚化,或者被其混合物醚化。如果存在超过一个羟基,则羟基官能单体可全部或部分受到醚化。

例如,本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物包含源于羟基官能单体的单体单元。

醚化的羟基官能单体可在制备这些两性离子的共聚物或低聚共聚物的条件下,或在制备喷墨介质体系中涉及的其它条件下形成羟基官能单体。醚化的羟基官能单体也可在本发明的组合物中与那些羟基官能单体表现相似。

烷基是例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基或2-乙基己基。亚烷基是烷基的二价等价物。

芳烷基是例如苄基、 α -甲基苄基、 α,α -二甲基苄基或2-苯乙基。亚芳烷基是芳烷基的二价等价物。

另外的烯属不饱和单体是例如:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基甲酰胺、N-乙基乙酰胺、N-乙基-N-甲基乙酰胺、N-乙基

基-2-吡咯烷酮、乙烯基甲基砜(methylulfone)、醋酸乙烯酯、双丙酮丙烯酸酰胺和丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酸氨基酯和甲基丙烯酸氨基酯以及缔合单体。甲基丙烯酸氨基酯是：例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯和甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯。缔合单体是，例如甲基丙烯酸十八烷基乙氧基(20)酯和十八烷基乙氧基(10)烯丙基醚、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)酯或聚(乙二醇)单甲醚的单(甲基)丙烯酸酯。

本发明的另外的烯属不饱和单体是，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸十八烷基乙氧基(20)酯、十八烷基乙氧基(10)烯丙基醚、(甲基)丙烯酸聚(乙二醇)酯、聚(乙二醇)单甲醚的单(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸氨基酯和甲基丙烯酸氨基酯。

例如，本发明另外的烯属不饱和单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯。

在两性离子聚合物中，所有的聚合物链和这些链中的链段是严格电中性的。因此，两性离子聚合物代表了聚两性电解质的一个子集。由于在同一个两性离子单体中引入阴离子电荷和阳离子电荷，所以在所有聚合物链上和链段上必然维持电荷中性。

本发明的共聚物或低聚共聚物例如按照美国专利 6313246 所述制备。它们可以例如通过在分散相中的聚合、例如反相乳液聚合或分散聚合来制备。它们还可以通过凝胶聚合制备，以便得到干粉形式的聚合产物。

本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物可以具有任何分子量。它们的分子量例如可以是约 10000 至约 2 百万。

本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物有利地用于喷墨油墨记录介质体系中的任何层中。它们可以用于这些层的一层涂层中、多层涂层中或用于所有层中。

支持体本身可以是喷墨油墨接收层。在这种情况下，两性离子的共聚物或低聚共聚物有利地用作直接位于支持体上的涂层。

因此，本发明的一个目的是一种喷墨介质体系，它包含直接位于支持体上的涂层，其中该涂层包含本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

本发明的喷墨介质体系可以包含一层或多层喷墨接收层。本发明

的两性离子的共聚物或低聚共聚物可以有利地在接收层中的一层或多层使用。

因此，本发明的另一个目的是一种喷墨介质体系，它包含支持体和至少一层喷墨油墨接收层，其中所述层的一层或多层包含本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

本发明的又一个目的是一种喷墨介质体系，它包含支持体、至少一层喷墨油墨接收层以及保护涂层，其中所述保护涂层包含本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

本发明的再一个目的是一种喷墨介质体系，它包含支持体、至少一层喷墨油墨接收层以及位于支持体和一层或多层油墨接收层之间的阻隔层，其中所述油墨接收层中的一层或多层包含本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

还考虑到本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物有利地用作喷墨油墨的组分。

因此，本发明的还一个目的是一种喷墨介质体系，它包含喷墨油墨和本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

支持体例如是纸或透明塑料。支持体还包括半透明塑料、无光塑料、不透明塑料、纸等。

支持体可以例如是纤维素酯、醋酸纤维素、聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚(醋酸乙烯酯)、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸甲酯和乙酯、聚酰胺例如尼龙、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酰亚胺，聚醚，聚氯乙烯和聚磺酰胺。

阻隔层有利地在纸支持体和油墨接收层之间使用。阻隔层例如是聚烯烃，例如聚乙烯。阻隔层还可以是金属箔，例如铝箔。

包含本发明两性离子共聚物和低聚共聚物的涂层用任何常规技术固化。例如，本发明的涂层在环境条件下通过风干固化，用烘箱固化，或用光固化。

本发明的两性离子共聚物和低聚共聚物可以与很多种在喷墨介质体系中使用的聚合物或低聚物共混，例如中性、阴离子和阳离子聚乙烯醇(PVOH)和明胶。

一般使用于喷墨介质体系中的、通常在油墨接收层中使用的聚合物包括明胶、淀粉、苯乙烯丁二烯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、聚乙二

醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙烯醇/醋酸乙烯酯共聚物、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、羧甲基纤维素和聚(N-乙烯基吡咯烷酮)。

本发明的两性离子共聚物和低聚共聚物有利地采用阳离子聚合物，例如衍生自例如一种或多种以下单体的阳离子聚合物：丙烯酸二烷基氨基烷基酯和甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的季盐或酸式盐，二烷基氨基烷基丙烯酸酰胺和甲基丙烯酸酰胺的季盐或酸式盐，N,N-二烯丙基二烷基卤化胺，Mannich 产物等。代表性例子是 N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯季盐(DMAEA,MCQ)、氯化二烯丙基二甲基铵(DADMAC)等。

在本发明的喷墨介质体系和涂层中，可以存在其它合适的组分。

其它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、硅酸铝钠钾、硅藻土、铝和镁的硅酸盐以及它们的混合物。二氧化钛也可以用于某些用途。可以使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，颜料、填料和有机颗粒的用量可以是约 0.1-约 15 重量%，基于干涂层的重量计。聚烯烃例如是聚丙烯或聚乙烯。

本发明的两性离子共聚物和低聚共聚物可以有利地用作纳米孔或微孔喷墨介质体系中的连接料或部分连接料。如本领域所公知的，连接料可以占涂层的少部分，例如少于约 40 重量%，例如少于约 25 重量%，或少于约 10 重量%。

纸基材例如有利地用粘土涂覆。

其它添加剂还包括控制涂料混合物润湿或展开行为的表面活性剂、抗静电剂、增稠剂、悬浮剂，控制摩擦性能或改变反射性能或用作隔离剂的颗粒、pH 控制化合物、光稳定剂、抗氧化剂、润湿剂、抑菌剂、交联剂、荧光增白剂等。

具体例子是淀粉、黄原胶、季铵盐、甲壳质、纤维素衍生物和水溶性金属盐，例如 Ca、Ba、Mg 盐或稀土金属盐。

已经开发了用于油墨着色剂的稳定剂体系。这些稳定剂也用于本发明的喷墨介质体系。它们公开在例如美国专利 5782963 和 5855655 中，相关内容引入本文作为参考。

有利地用作喷墨介质体系的涂层组分的其它添加剂包括那些公知种类的聚合物稳定剂。例如，选自下列的聚合物稳定剂：紫外光吸收剂、位阻胺光稳定剂 (HALS) 和抗氧化剂。

例如，合适的其它添加剂选自：

抗氧化剂，其选自烷基化单酚，烷基硫代甲基酚，氢醌和烷基化氢醌，生育酚，羟基化硫代二苯基醚，亚烷基双酚，衍生自苄基化合物的位阻酚，羟基苄基化丙二酸酯，芳族羟基苄基化分物，基于三嗪的位阻酚，苄基膦酸酯，酰氨基酚， β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇形成的酯， β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇形成的酯， β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇形成的酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇形成的酯， β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺、抗坏血酸和胺类 (aminic) 抗氧化剂，例如 N,N'-二异丙基-对苯二胺。

抗氧化剂例如是酚类抗氧化剂，例如羟基取代苯甲酸的盐，例如水杨酸的盐和另外被烷基取代的羟基取代苯甲酸的盐。

UV 吸收剂和光稳定剂例如是，选自 2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑例如公知的可商购的羟基苯基-2H-苯并三唑，2-羟基苯甲酮，取代的和未取代的苯甲酸酯例如 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、丙烯酸酯和丙二酸酯，草酰胺，三芳基-邻-羟基苯基-s-三嗪和空间位阻胺稳定剂，例如 N-H、N-酰基、N-炔氧基、N-羟基、N-烷基、N-烷氧基和 N-羟基-烷氧基受阻胺。

例如，在美国专利 6254724 中公开的确酰基、羟基胺和羟基胺盐稳定剂有利地在本发明的记录介质中使用。美国专利 6254724 的相关部分引入本发明作为参考。

例如，UV 吸收剂有利地在本发明的保护涂层中使用，无论保护层是所制备的记录介质体系的一部分或无论是在随后层合步骤中使用。

本发明的另一目的是一种制备喷墨介质体系的方法，该方法包括将一层或多层涂层涂覆在支持体上，其中至少一层涂层包含本发明的两性离子的共聚物或低聚共聚物。

任何公知的方法可以用于涂覆本发明喷墨介质体系的各涂层。公知的方法例如是 Mayer 绕线棒涂、逆转辊涂、辊涂、拉丝锭棒涂布、

浸涂、气刀涂、滑涂、帘幕淋涂、刮刀涂、胶版涂、盘线(wound wire)涂布、缝式涂、滑斗涂和凹版涂。

用于喷墨印刷的油墨是公知的。这些油墨包含液体载体和溶解或悬浮于其中的染料或颜料。所用的液体载体包括水或者水和水混溶性有机溶剂的混合物。这些油墨还可以是要引入记录介质体系中的添加剂或其它组分的载体。

保护涂层通常是约1微米厚。支持体通常是约12-约500微米厚。油墨接收层通常是约0.5-约30微米厚。

以下实施例仅用于说明目的，不以任何方式限制本发明。

这些实施例证实了根据本发明制备的喷墨介质的优异干燥时间和印刷质量。

制备以下的介质树脂组合物。这些共聚物是水溶性溶液聚合物。

A 60/25/15 重量份的丙烯酰胺/甲氧基 PEG 350 甲基丙烯酸酯/N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱的共聚物,其于水中制备成含20重量%固体,分子量为约250000(WO 03037641的实施例2)。

B 60/25/15/2.5 重量份的丙烯酰胺/甲氧基 PEG 350 甲基丙烯酸酯/N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱/N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物,其于水中制备成含30%固体,分子量约为190000。

C 60/25/15/2.5 重量份的丙烯酰胺/甲氧基 PEG 350 甲基丙烯酸酯/N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱/N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物,在水中制备成含20%固体,分子量约为250000。

D 60/25/15/1.0 重量份的丙烯酰胺/甲氧基 PEG 350 甲基丙烯酸酯/N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱/N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物,在水中制备成含30%固体,分子量约为190000。

E 60/25/15/5.0 重量份的丙烯酰胺/甲氧基 PEG 350 甲基丙烯酸酯/N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱/N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物,在水中制备成含30%固体,分子量约为190000。

PEG 是聚乙二醇。

如树脂 A 制备本发明的各树脂 B-E。

依据所提供的树脂的固体百分数，制备下列介质树脂配制物：

树脂，20%固体	90 克	树脂，30%固体	90 克
丙三醇	0.45 克	丙三醇	0.68 克
Lodyne [®] S-100	0.40 克	Lodyne [®] S-100	0.40 克
蒸馏水	7.30 克	蒸馏水	7.14 克
乙醇	<u>1.85 克</u>	乙醇	<u>1.78 克</u>
总计	100 克	总计	100 克

Lodyne[®] S-100 是两性氟表面活性剂

在没有调整的 pH 5.5-6.0 条件下，采用一组上述的配制物。另外一组配制物用柠檬酸调整到最终的 pH 3.5-4.0。

使用适当的实验用涂覆棒(draw down bar)将上述介质聚合物的水溶液/悬浮液施加到进行了聚乙烯涂层的纸片上，在烘箱于 230 °F 干燥 3 分钟后，生成 15 gsm(克/平方米)的涂层。对每个 pH 范围的配制物使用相同的涂层重量和干燥条件。

根据所用的印刷机类型，在涂层纸上印刷不同颜色的图案，并进行特定的测试，它们设计用于测定对所用油墨类型而言重要的性能。在 23℃和相对湿度 32%的环境条件下进行所有的印刷。

当介质树脂具有良好的二醇相容性时，二醇涂污减少，同样，该介质显示出更好的颜色并合性能。

Epson 印刷机是一种压力印刷机。Hewlett Packard 印刷机是一种热力印刷机。

实施例 1

用 Hewlett Packard 990 cxi 印刷机以 200%的密度印刷一蓝块。依据干燥时间和抗二醇涂污性对涂层性能进行评级。直到用低压(拇指压力)摩擦试验证实所印刷的涂层变得耐物理变形时，经过的时间记录为“干燥时间”。

样品干燥后测定二醇涂污。在(从印刷开始)规定的时间间隔后，施加略重的拇指压力使得颜色涂污。二醇涂污的严重程度采用 0-5 分

级系统进行分级。结果如下。

0 = 完全没有涂污, 1 = 非常轻微, 2 = 轻微, 3 = 可察觉的, 4 = 易察觉的, 5 = 严重的

树脂	干燥时间	干燥时间后的 二醇涂污	10 分钟后的 二醇涂污	4 小时后的 二醇涂污
A pH 5.5 对比	6 分钟	5	5	5
B pH 5.5	8 分钟	3	3	3
C pH 5.5	8 分钟	4	3	3
D pH 5.5	8 分钟	3	3	4
E pH 5.5	5 分钟	2	2	3
A pH 4.0	7 分钟	4	4	5
B pH 4.0	6 分钟	3	2	4
C pH 4.0	4 分钟	2	2	2
D pH 4.0	8 分钟	4	3	5
E pH 4.0	5 分钟	2	2	1

本发明的树脂显示出优异的二醇涂污结果。干燥时间也很好。

实施例 2

用 Epson 890 印刷机(压力印刷机)印刷一幅步进式光楔图(打印密度以 10%、20% 等增加的一系列色块), 并基于干燥时间(抗污性对时间以及干燥时间后的图像转印)和印刷质量(合成色的油墨并合性)判断涂层的性能。

试验图中心的步进式光楔用于并合及图像转印的评级。例如如果油墨并合发生在绿色的 50%至 100%打印密度处, 则结果记录为 50%+。希望油墨并合最小。对图像转印而言也一样。只要步进式光楔的 100%印刷密度部分转印, 则与在 50%+印刷密度处转印相比, 这是更好的结果。

树脂	干燥时间 (黑 100%)	涂污 绿	涂污 蓝	涂污 黑	图像转印 原色	图像转印 合成色
A pH 5.5	14 分钟	70%+密度	50-80%	60-80%	50%+	60%+
B pH 5.5	16 分钟	70%+密度	60-80%	60-80%	90%+	80%+
C pH 5.5	6 分钟	80%+密度	50-80%	60-80%	100%	100%
D pH 5.5	15 分钟	70%+密度	60-80%	70-80%	80%+	80%+
E pH 5.5	13 分钟	60%+密度	60-80%	60-80%	90%+	90%+
A pH 4.0	14 分钟	70%+密度	50-70%	60-80%	60%+	50%+
B pH 4.0	14 分钟	70%+密度	60-80%	60-80%	100%	100%
C pH 4.0	4 分钟	无	70%	80%	100%	100%
D pH 4.0	17 分钟	80%+密度	60-80%	60-80%	50%+	80%+
E pH 4.0	8 分钟	无	70%	80%	无	100% (仅黑色)

在任一样品中，看到红色的几乎不涂污，绿色和蓝色情况最差。
本发明的树脂显示了极小的图像转移和/或油墨并合。

实施例 3 光稳定性

用 HP 970 Cxi 和 Epson 890 印刷机，将光学密度 50%和 100%的黄色、品红色和青色的颜色方块印刷在涂层纸上。然后，记录在 Atlas Ci65 Xenon WeatherOmeter 仪下暴露前及暴露 48 和 96 小时后的 L, a, b 色度值和光密度值，其采用内部和外部硼硅酸盐滤光器，50℃，50%相对湿度，辐照度为 340 nm 下 0.35 w/m²。所有样品表现同样好的光稳定性。