

[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 02816617.5

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315660C

[22] 申请日 2002.8.22 [21] 申请号 02816617.5
[30] 优先权
[32] 2001. 8.24 [33] DE [31] 10140677.0
[86] 国际申请 PCT/EP2002/009391 2002. 8.22
[87] 国际公布 WO2003/018324 德 2003. 3.6
[85] 进入国家阶段日期 2004. 2.24
[73] 专利权人 三菱高新技术纸业弗伦斯堡有限公司
地址 德国弗伦斯堡
[72] 发明人 G·斯托克 加藤真 K·勒里尔斯
[56] 参考文献
WO01/53070A1 2001.7.26
JP9-99630A 1997.4.15
US4740420A 1988.4.26
CN2411892Y 2000.12.27

JP11-291622A 1999.10.26
EP1029703A1 2000.8.23
EP1016545A1 2000.7.5
审查员 沈 彬
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

用于喷墨打印法的记录材料

[57] 摘要

本发明提出了一种用于喷墨 - 打印法的记录材料, 其具有基材和墨汁接受层, 其被涂覆于基材的至少一面上, 在此墨汁接受层含有无机色素和墨汁固定剂, 所述墨汁固定剂含有至少二种物质, 其中第一种物质是聚乙胺表氯醇和第二种物质是多价金属盐类, 其特征在于, 第一种物质是中等分子量的支化的聚胺 - 表氯醇 - 缩合物, 第一种物质与第二种物质的比例为 3 : 1 和 16 : 1 之间, 至少 80 重量%的色素具有包含界限值的 $4\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 范围内的 D_{50} - 粒度 (Malvern), 墨汁固定剂与色素的比例为包含界限值的 1 : 2 至 1 : 6 的范围内。 本发明还涉及用新型的记录材料进行根据非连续的喷墨打印 - 法记录的方法。

1. 一种用于喷墨打印法的记录材料，其具有基材和墨汁接受层，所述墨汁接受层被涂覆在基材的至少一面上，在此墨汁接受层含有无机色素和墨汁固定剂，所述墨汁固定剂含有至少二种物质，其中第一种物质是聚乙胺表氯醇和第二种物质是多价的金属盐，其特征在于，

- 第一种物质是中等分子量的支化的聚胺-表氯醇-缩合产物，
- 基于墨汁接受层中物质的绝对干燥重量份额，第一种物质与第二种物质的比例为 3:1 和 16:1 之间，
- 至少 80 重量%的色素具有包含界限值 $4\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ 范围内的 D_{50} -粒度和
- 基于墨汁接受层中物质的绝对干燥重量份额，墨汁固定剂与色素的比例为包含界限值 1:2 至 1:6 的范围内。

2. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，第二种物质是选自包括氯化镁、氯化铝和氯化钙的物质组的一种多价金属盐。

3. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，基于墨汁接受层中物质的绝对干燥重量份额，第一种物质与第二种物质的比例为 6:1 和 14:1 之间。

4. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，至少 80 重量%的色素具有 $6\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 之间的 D_{50} -粒度。

5. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，色素选自包括氢氧化铝、经沉淀的硅酸和硅胶的物质组。

6. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，基于墨汁接受层中物质的绝对干燥重量份额，墨汁固定剂与色素的比例为包含界限值 1:3 至 1:5.5 的范围内。

7. 根据权利要求 1 的记录材料，其特征在于，墨汁接受层含有至少一种选自包括聚乙烯醇、苯乙烯丁二烯胶乳、聚丙烯酸酯和由乙烯乙

酸乙烯酯构成的聚合物分散体的物质组的粘结剂。

8. 根据权利要求 1-7 之一的记录材料，其特征在于，在基材和墨汁接受层之间设置有至少一层制剂层。

9. 根据权利要求 1-7 之一的记录材料，其特征在于，墨汁接受层由二层互相重叠设置的层构成。

10. 用基于色素的记录墨汁和用根据权利要求 1-9 之一的记录材料按照非连续的喷墨打印法记录的方法。

用于喷墨打印法的记录材料

本发明涉及一种用于喷墨打印法的记录材料，其具有基材和墨汁接受层，所述墨汁接受层被涂覆于基材的至少一面上，在此墨汁接受层含有无机色素和墨汁固定剂，所述墨汁固定剂含有至少二种物质，其中第一种物质是聚乙胺表氯醇，第二种物质是多价的金属盐。此外本发明还涉及利用这种新型的记录材料进行根据非连续的喷墨打印法的记录的方法。

基于胺化合物和表氯醇制备的反应产物是已知作为用于喷墨-记录-材料的墨汁接受层的辅助剂。

为了改善通过喷墨打印生成的印刷图像的耐水性，以使这种印刷图像应该由于优越的印刷质量而显得突出，例如 JP-A-11 277 888 提出了一种具有线性阳离子树脂的辅助剂，其作为含有仲胺的胺组分与其它的至少含有二个氨基和表卤代醇的胺组分构成的反应产物。

JP-A-11 277 887 的内容同样是提高耐水性的辅助剂，其相对于上述所讨论的文献具有经改变的线性阳离子树脂的结构式和可比较的作用。然而其说明书内容扩展了，以减少所谓的通过喷墨打印机生成的印刷图像的“墨汁渗化”。在上述二个所讨论的文献中，所提出的含有 20% 的水溶液的经推荐的辅助剂的粘度分别为 50-500 mPa·s (B-型; 30℃)。

JP-A-10 152 544 的任务是，提供一种喷墨-记录纸，其对于以水性的墨汁生成的印刷图像只允许极少的“墨汁渗化”，此外还使得高的色密和印刷图像的优越耐水性成为可能。该任务应通过加入以支化的阳离子树脂的形式的涂层物质而解决，其作为氨与至少一种优选为伯、仲或叔胺和表卤代醇的反应产物存在。此外作为胺优选聚亚烷基聚胺以及链烷醇胺。这种阳离子树脂的 10% 的水溶液的粘度为 1-30 mPa·s，根据 Brookfield(60 rpm/25℃)测得。

出于这个目的,即提出一种用于喷墨-记录纸的生产方法,在喷墨-记录纸上水性墨汁的色墨小滴只有较少的渗化且在其上使得具有高的色密和优越的耐水性的印刷图像成为可能,JP-A-09 240 139 提出涂覆支化的阳离子树脂,其作为聚亚烷基-聚胺与表卤代醇和可选择地还与脂肪族胺组分的反应产物构成。所提出的含阳离子树脂 10%的水溶液的粘度为 30 mPa.s,根据 Brookfield(60 rpm/25℃)测得。

上述所讨论的文献可作为原理引用,即用作为辅助剂的阳离子树脂,合适地选自中等分子量线性的或低分子量支化的形式。与此相反,从这些文献中既不能获知阳离子树脂与在墨汁接受层中有的色素的可能的量的比例的提示,也并非优选用作辅助剂的阳离子树脂与金属盐类化合,以得到喷墨打印-方法的记录材料的经改善的性能。

从 JP-A-09 099 630 获知的在喷墨打印-记录材料的墨汁接受层中的作为墨汁固定剂的是一种聚酰胺-聚胺-表氯醇,其准确的结构与其分子量一样只被公开了很少。作为色素提出的是无定形二氧化硅,并且非常共性地给出其粒度平均为 6-13 μm 的范围内。

根据 EP-A-0 914 962,优越的喷墨-记录性能和优越的可胶印性应通过特别好地粘结的表面的记录材料而达到,其表现了高的耐水性。根据该文献的实施方案,这任务用在墨汁接受层中的线性阳离子树脂解决,在此作为这种阳离子树脂的实例提出的是二甲胺-表氯醇-缩聚产物。墨汁接受层除了含有阳离子树脂外还含有粘结剂和视需要的色素。在此由该文献不能获得关于在墨汁接受层中色素的优越性能的提示。此文献在其说明书中也没公开关于墨汁固定剂与色素的混合比例的指导。例如公开了 1:10 的比例,而其它的实施例公开了不含色素的墨汁接受层。

最后 EP-A-0 602 326 公开了一种具有 2-2000 之间的聚合度的线性二甲胺-表氯醇-加合物的四价盐,其作为在喷墨记录纸的记录层中的墨汁固定剂。与(甲基)-丙烯酰胺二烯丙基胺-共聚物联合除了应提高墨汁的可固定性外还应避免所打印的印刷图像的色偏差。

如果在那些公开了的记录层中使用色素,则考虑粒度在 4 μm 以下

的范围内的作为合适的无机和有机色素。在该文献中没有关于二甲胺-表氯醇-加合物与多价金属盐的有利联合作为墨汁固定剂提示。

在喷墨-记录材料的记录层中使用二价-或更高价的金属盐类也是已知的，例如在 DE-A-25 33 957 和 DE-A-24 01 866 中提出不与其它的改善墨汁固定的试剂联合的。然而单独的或主要用金属盐类作为在喷墨-记录层中的墨汁固定剂原则上具有这个缺点，即几乎不能达到所印刷的墨汁印刷图像的颜色的精确的重现。

从 EP-A-1 016 545 获知一种喷墨打印-记录材料，在该材料中，通过用于图像接受层的粘结剂混合物，其含有确定比例的聚乙二醇和聚乙烯醇而应达到无光泽、较高的墨汁吸收、图像质量、耐水性、耐光性和油墨输送以及对墨汁渗化的阻止。

图像接受层可含有多价的金属盐类和由下列物质构成的物质组中的一种物质，这些物质为聚合四价铵化合物或碱性聚合物，如聚（二甲氨基乙基）-异丁烯酸酯、聚亚烷基聚胺及其与氰基胍（Dicyanodiamide）的缩合产物和胺表氯醇-聚缩合物。这些化合物的结构和分子量是没有公开的。图像接受层含有用于凝结敞开的多孔结构的胶质氧化物，如胶质的二氧化硅或用经氧化铝改性的二氧化硅，然而没有公开有利的量的比例。

最后 DE 34 33 528 C2 提出了具有载体的用于喷墨打印的记录纸，其至少在表面区域含有具有 2-4 离子价的金属的水溶性金属盐和选自烷基胺盐、四价铵盐、聚胺和选自聚胺胶乳和烷基铵胶乳的碱性胶乳的阳离子有机材料。聚乙胺表氯醇被作为聚胺的实例，然而在该文献中既不能获得对其特别合适的代表物的进一步提示，也不能获得聚乙胺表氯醇的特殊代表物的特别设置的进一步提示。从该文献中同样非常少地能获取对于所用的色素的优选性能的，例如关于粒度方面的指导。

长时间以来，几乎都是用基于有机颜料墨汁，特别是酸性的偶氮颜料，而不用基于色素的记录墨汁。这种记录墨汁的有机颜料的较小的耐光性是有问题的，与此相关的是变色的和退色的印刷图像的问题，

其迄今为止只能不令人满意地通过在记录墨汁中的 UV-吸收剂和喷墨-记录-材料中颜色稳定剂而解决。

在此期间渐渐经常使用的基于色素的记录墨汁比前面所讨论的基于有机颜料的墨汁光稳定得多。然而对于基于色素的记录墨汁有“墨汁渗化”问题，对此理解为在印刷过程后，在印刷图像的边缘，不同颜色直接相互渗化。根据本发明的记录材料是研发出来用于使用基于色素的记录墨汁的并显著地减小了“墨汁渗化”问题。

对于喷墨打印基本上分为二种不同的小滴生成的方法。

连续的方法为在压力下从喷嘴喷出墨汁，其由于表面张力在喷嘴的一定的距离内分裂成非常小的小滴。小滴是带电的，随后根据所要生成的印刷图像通过电场电子导向控制的偏转板在接收容器中偏转或者喷射到记录材料上。

对于非连续的，所谓的“需要滴下”-方法，墨汁小滴根据所要生成的印刷图像只有这时生成和从喷嘴喷出，即当一个图像点要在记录材料上生成时。一种“需要滴下”-打印机在此利用压电效应（piezoelektrischen Effekt），电导向控制的压电元件将墨汁小滴从记录墨汁储存器中分离，此小滴从喷嘴喷出。与此不同的，“气泡喷射”-打印机利用电导向控制的加热元件，在蒸汽气泡内可生成最小量的水性墨汁。所生成的蒸汽压力将小滴喷出。

本发明涉及的记录材料，可在二种非连续的方法中应用。

本发明的任务是，提供在经济角度下成本低廉的用于喷墨-打印法的记录材料，其特别适合于，用基于色素的记录墨汁以非连续的方法打印。在此这种新型的记录材料应保证经打印的墨汁的优越的固定性，从而减小所谓的“墨汁渗化”。将新型的记录材料用于基于色素的墨汁应使得所打印的印刷图像能具有高的耐光性。

因为基于色素的墨汁优选在广告印刷中使用，这样所印刷的广告例如作为广告牌直接经受阳光辐射，所以优选使用新型的记录材料，其通过对于每种变黄的趋势都具有高度稳定性而显得突出。同样地这种记录材料应保证所印刷的印刷图像至少可接受的耐湿擦性。

与迄今为止在此技术领域已公开的指导不一样，作为大量的生产-和对比试验的结果，本发明者认识到，此任务通过下述用于喷墨打印法的记录材料而解决，其具有基材和墨汁接受层，该墨汁接受层被涂覆到基材的至少一面上，在此墨汁接受层含有无机色素和墨汁固定剂，所述墨汁固定剂含有至少二种物质，其中第一种是聚乙胺表氯醇和第二种是多价的金属盐，在此

- 第一种物质是中等分子量的支化的聚胺-表氯醇-缩合产物，
- 第一种物质与第二种物质的比例为 3:1 和 16:1 之间，
- 至少 80 重量%的色素具有 $4\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ 范围内（包含界限值）的 D_{50} -粒度（Malvern）和

- 墨汁固定剂与色素的比例为 1:2 至 1:6（包含界限值）的范围内。

在本发明的意义上，聚胺-表氯醇-缩合产物被视为中等分子量的，只要其作为 10% 的水溶液具有 15-50 mPa·s 范围内的粘度。上述的粘度在此根据 Brookfield（心轴（Spindel）1，在 100 rpm 和在 25℃ 下）测得。

本发明的基础是选择聚胺-表氯醇-缩合产物作为含有至少二种物质的墨汁固定剂的第一种物质。这是本发明的基本点，即聚胺-表氯醇-缩合产物以中等分子量的支化的形式存在。其它的聚胺-表氯醇-缩合产物实施形式出于各种不同的原因证明是不合适的；所以例如不考虑应用低分子量的非支化的聚胺-表氯醇-缩合产物，因为含有这种缩合物的记录材料由于游离胺而形成太强烈的气味。

墨汁固定剂必须含有作为第二种物质的多价金属盐类，从而使得本发明的任务的解决成为可能。

通过在范围广泛的系列试验的范围内所进行的比较，本发明者认识到，只有在第一种物质与第二种物质的比例（atro）为 3:1 和 16:1 之间时具有最小化的“墨汁渗化”-性能的良好墨汁固定性，同时具有可接受的耐湿擦性。6:1 和 14:1 之间的第一种物质与第二种物质比例（atro）被视为优选的范围，在此范围内具有优越的墨汁固定化和高度最小化的“墨汁渗化”-性能，同时具有特别令人信服的耐湿

擦性。

用作为墨汁固定剂的第二种物质的，在此特别提供氯化镁、氯化铝和完全特别优选氯化钙作为多价金属盐的代表。

根据本发明的墨汁固定剂与色素的比例为 1:2-1:6—以在墨汁接受层中的色素和墨汁固定剂的重量百分比计。一方面该比例由于剧烈降低的耐湿擦性而受限制，墨汁固定剂在比墨汁固定剂-色素-比例 1:2 还要更大量时耐湿擦性不再是可接受的，另一方面受变得更差的“墨汁渗化”-性能的限制，墨汁固定剂在比墨汁固定剂-色素-比例 1:6 还要更少量时因“墨汁渗化”性能不再令人信服而被否定。

根据本发明所进行的试验系列的结果，本发明者认识到，当墨汁固定剂-色素-比例为 1:3-1:5.5 的范围内（包含界限值）—以在墨汁接受层中的色素和墨汁固定剂的重量百分比计时，新型的记录材料具有特别优良的性能，在此再次重申重量百分比是关于所有在墨汁接受层中所具有的墨汁固定剂或色素的。

令发明者完全惊奇的是，本发明的任务然而只有这样才能完全地和令人信服地解决，即当具有上述的特征的同时至少 80 重量%的无机色素具有在 $4\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ （包含界限值）范围内的粒度，特别优选为 $5\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ （包含界限值），作为 D_{50} -值测定（Malvern—也就是，测定根据其进行。色素制备者以 Malvern 法提供数据）。在此被视为完全特别优选的是 $6\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ 之间的范围，作为 D_{50} -值测定（Malvern）。

在对比试验中显示，在聚二烯丙基-二甲基-氯化铵（聚-DADMAC）单独地或唯一地与一种多价的金属盐联用作为墨汁固定剂时，“墨汁渗化”-性能明显差得多。由于阳离子聚合物使记录材料有较大的变黄趋势而不能使用聚乙烯基亚胺或聚氰基胍（Polydicyandiamiden）。

根据本发明的记录材料的墨汁固定剂根据本发明只由作为第一种物质用的聚胺-表氯醇-缩合产物和由多价金属盐构成的第二种物质组成。然而除此之外所述墨汁固定剂还可含有一种或多种其它用于墨汁固定的常用化合物，如聚二烯丙基-二甲基-氯化铵、阳离子聚丙烯酰胺、阳离子聚丙烯酸酯、聚乙烯胺、聚乙烯基亚胺和聚氰基胍或还可

含有低分子量的未支化的聚胺-表氯醇-缩合产物，只要其不超过以墨汁固定剂的总量计的 30 重量%，特别是不超过 10%。

已证明是优越的，即在墨汁接受层中的墨汁固定剂的总份额优选为 5-20 重量%之间的范围，在此在涂覆具有高面密度的墨汁接受层时可在上述的范围内选择更趋向于这个总份额的低限。

根据本发明的记录材料的墨汁接受层的色素份额为 30-70 重量%之间的范围。在此特别是氢氧化铝以及硅（酸）胶和沉淀硅酸已经证明是良好的。在此三种刚提出的色素每种都可用铝或氧化铝改性，也如是未经改性地构成。

上述的无机色素每种可单独地或互相联合地或/和与其它的无机色素联合成为根据本发明的记录材料的墨汁接受层的色素份额。

根据本发明的记录材料的墨汁接受层含有 10-55 重量%的范围的份额的粘结剂和共粘结剂。在此特别是乙烯乙酸乙烯酯以及尤其是苯乙烯丁二烯胶乳、聚丙烯酸酯的水性聚合物-分散体以及部分-或完全皂化了的聚乙烯醇的溶液，其单独或联合使用也已经证明是有效的。

除了上述所讨论的内含物外，根据本发明的记录材料的墨汁接受层还可含有其它组分，如氢氧化钠溶液、光学增光剂和去沫剂，对此是没有限制的。它们是根据需要而加入的，并且在墨汁接受层中的量共计直至 5 重量%，在此各个份额补充至 100 重量%。

为了令人信服地符合要求范围，应选择不是太小的墨汁接受层的面密度，因为否则耐湿擦性会剧烈降低，并且同样地“墨汁渗化”会以极低的程度降低。根据以上所述，墨汁接受层的面密度首先出于经济观点而受限制。

在许多试验中显示是优越的，即以二层互相重叠设置的层构成墨汁接受层，在此下面的层与基材或与在基材上涂覆的制剂层根据优选的实施方案连接，而上面的层涂覆到下面的层上。假如第一层具有 4-12 g/m² 之间的面密度，优选为 6-8 g/m²，和第二层具有 2-10 g/m² 之间的面密度，优选为 4-6 g/m²，那么可得到特别好的结果。对于这二层基本上都涉及到相同的对于本发明的根本性的组分选择和这些组分互

相间的比例，特别地还涉及它们优选的实施方案的指导。这二层也具有相应于本文献引用的公开物的相同辅助组分。

假如墨汁接受层只是单层构成的，那么该层的推荐的面密度为 $4-18 \text{ g/m}^2$ 之间，在此特别优选为 $5-10 \text{ g/m}^2$ 之间的范围和完全特别优选的为 $7-9 \text{ g/m}^2$ 之间的范围。

用来构成本发明所根本的墨汁接受层的单层或在优选实施方案中二层的涂料的固体物含量和粘度要与所用的涂覆方法相匹配。

原则上本发明对于用来涂覆墨汁接受层所用的涂覆工具是没有限制的；特别地均匀涂覆法所用的如滚动刮板或刮刀，以及轮廓涂覆法（Konturstreichverfahren）如喷嘴涂覆器（Düsenbeschichter）或优选为帘式涂覆器（Vorhangbeschichter）和空气刷（Luftbürste）都是没有限制的。假如墨汁接受层以二层涂覆，那么这是特别有利的是，将第一层用均匀涂覆法如滚动刮板或刮刀涂覆，在优选的实施方案中就在造纸机内涂覆，且第二层用轮廓涂覆法，优选用帘式涂覆器或空气刷涂覆，其可以在分开的涂覆机内整体化。

这是优选的，即在基材和墨汁接受层单层或在优选的实施方案中的第一层之间设置至少一制剂层，其优选地具有 $0.5-2 \text{ g/m}^2$ 范围的面密度。制剂层可以作为简单的淀粉涂层构成。

在特别优选的实施方案中，根据本发明的记录材料在相对于具有墨汁接受层的一面的另一面具有背面涂层，其可作为墨汁接受层，然而也可作为简单的淀粉涂层构成。直接作为淀粉涂层其用于，保证良好的防滑性能，从而不用担心在喷墨打印机中的输送困难性。借助于简单的淀粉涂层特别在胶印-印刷法中也可达到经改善的可打印性。作为背面涂层构成的淀粉涂层优选地具有 $0.1-2 \text{ g/m}^2$ 范围的面密度。

此外本发明还包括用来根据采用基于色素的记录墨汁和采用根据本发明的记录材料的非连续喷墨打印法的记录方法，根据本发明的记录材料可以以上述的优选实施方案构成。这种新的方法用“需要滴下”-打印机打印在根据本发明的记录材料上，其或者利用压电效应或者作为“气泡喷射”-打印机利用电导向控制的加热元件用来喷射最

小的墨汁小滴。

在说明书和权利要求书所给出的面密度、重量%、重量份额和组分比例的数据都各自涉及到“atro”重量，即绝对干燥重量份额，只要没有其它的明确的说明外。缩写“lutro”表示空气干燥，假如用此缩写就意味着，这样所标示的组分在它们的商业上常用的供货形式中被描述。

下面的实施例和对比实施例进一步解释本发明：

基材的制备：

在长网-造纸机（Langsieb-Papiermaschine）上将由经漂白的和经碾碎的阔叶-和针叶树木纸浆在加入常用量的辅料下制备具有 82 g/m^2 面密度的纸带作为基材。纸带的正面得到 0.8 g/m^2 的淀粉制剂，背面涂覆 0.4 g/m^2 的淀粉制剂。

在根据本发明的实施例 1、5、6 和 7 以及对比实施例 2、3、4、8 和 9 中的用来制备用于墨汁接受层涂料的基本配方 1

在不断的搅拌下将下列组分加入到容器中，以总 500 重量-份额（lutro）计：

组分	%-份额（atro）	固体物质含量[%]	%-份额（lutro）
水 ^{*4}	--	--	279.6/278.6/270.4
氢氧化钠溶液[10%]	0.3	10	3.0
色素 ^{*1}	58.8	100	58.8
光学增光剂	3.0	50	6.0
由粘结剂（PVA1 ^{*2} ，完全皂化的）和共粘结剂（EVAC ^{*3} ）构成的混合物	24.8	20	124.0
第一种物质-墨汁固定剂	11.8		
实施例 1：聚胺-表氯醇-缩合产物—中等分子量的，支化的		48	24.6
对比实施例 2：聚-DADMAC		36	32.8
氯化钙	1.2	30	4.0
去沫剂	0.1	10	1.0
总计	100	20	500

- *¹: 二种未经铝改性的硅胶的色素混合物, 80 重量%的粒度: $8\mu\text{m}$ 和 20 重量%: $10\mu\text{m}$; 作为 D_{50} -值测定 (Malvern)
- *²: 聚乙烯醇
- *³: 乙烯乙酸乙烯酯
- *⁴: 实施例 1/实施例 2/对比实施例 3

在实施例 1 中的涂料由中等分子的聚胺-表氯醇-缩合产物和氯化钙构成的配料用作为墨汁固定剂, 聚胺-表氯醇-缩合产物与氯化钙的比例为 9.8:1。

与此相反根据对比实施例 2 的涂料除了聚二烯丙基-二甲基-氯化铵代替聚胺-表氯醇-缩合产物外其它的组分与实施例 1 比较都是相同的。为了构成单层的墨汁接受层, 将涂料涂覆到在上述制备得到的纸带的正面上, 其具有 8.5 g/m^2 的面密度。以这种方式各自生成一个根据本发明的实施例 1 以及对比实施例 2 的试样。

为了检测 “墨汁渗化”-性能, 用喷墨打印机, HP-DesignJet 2500 CP 型, 惠普公司, 和用相同的制备者的 UV-墨汁在二个试样上各进行检验打印 (打印模式: 标准没有颜色匹配, 打印机驱动器: 经涂层的纸张, 重的)。根据视觉的判断, 实施例 1 的试样的 “墨汁渗化”-性能是良好的, 与此相反对比实施例 2 的试样的 “墨汁渗化”-性能判断为差。

对于下列的实施例 5、6 和 7 和对比实施例 3、4、8 和 9 根据实施例 1 的 Atro-份额而制备涂料, 和相应于实施例 1 根据表 1 的面密度而在上述制备的纸带上涂覆。与实施例 1 相比中等分子量的支化的聚胺-表氯醇-缩合产物与氯化钙的比例变化着。

再次地为了检测 “墨汁渗化”-性能采用了喷墨打印机, HP-DesignJet 2500 CP 型, 惠普公司 (打印模式: 标准没有颜色匹配, 打印机驱动器: 经涂层的纸张, 重的), 和用相同的制备者的 UV-墨汁。在此在试样上各进行检验打印和视觉判断试样的 “墨汁渗化”-性能。

为了检验耐湿擦性,前面已用来判断试样的“墨汁渗化”-性能的印刷图像用水滴湿。在2秒作用时间后,用手指在相同的压力下在印刷图像上多次按擦。在此印刷图像应尽可能少的被擦掉,在理想的情况下完全没有被擦掉。

在表1中根据本发明的实施例用“EB”和对比实施例用“VB”表示。所测得的测量值和判断结果给出于表1中:

表 1:

实施例	胺-表氯醇-缩合产物与氯化钙的比例	涂料的粘度 [Brookfield (心轴 2/50rpm/25℃)]	墨汁接受层 的面密度 [g/m ²]	“墨汁渗化”-性能	耐湿擦性
3 VB	1:5	744	8.4	好	差
4 VB	1.5:1	>2000	7.9	好	差
5 EB	3:1	360	8.4	好	令人满意
6 EB	9:1	336	8.2	好	好
7 EB	12.5:1	352	8.2	好	好
8 VB	20:1	368	8.3	不令人满意	好
9 VB	100:0 (无氯化钙)	368	8.4	差	好

在根据本发明的实施例 11、14、17 和 20 以及对比实施例 10、12、13、15、16、18、19 和 21 至 24 中的用来制备用于墨汁接受层涂料的基本配方 2

在不断的搅拌下将下列组分加入到容器中,以总 500 重量-份额 (lutro) 计:

组分	%-份额 (atro)	固体物质含量[%]	%-份额 (lutro)
水	--	--	279.6
氢氧化钠溶液 [10%]	0.3	10	3.0
色素	58.8	100	58.8
光学增光剂	3.0	50	6.0
由粘结剂 (PVA1 ^{*1} , 完全皂化的) 和共粘结剂 (EVAC ^{*2}) 构成的混合物	24.8	20	124.0
聚胺-表氯醇-缩合产物	11.8	50	23.6
氯化钙	1.2	30	4.0
去沫剂	0.1	10	1.0
总计	100	20	500

*¹: 聚乙烯醇

*²: 乙烯乙酸乙烯酯构成的聚合物

作为色素用的是未经铝改性的硅胶, 其具有 1.2 ml/g 的孔体积和下列的平均粒度和内比表面积:

	色素 1	色素 2	色素 3	色素 4	色素 5
粒度, [μm]	4	6.5	8	10	15
作为 D_{50} -值测定 (Malvern)					
内比表面积 [m^2/g]	290	390	290	390	175

基本配方 2 的实施例提出作为墨汁固定剂的配料, 其作为第一种物质分别含有聚胺-表氯醇-缩合产物和下列不同之处:

- 墨汁固定剂 A: 中等分子量, 不支化的 (36.5 mPa·s)
- 墨汁固定剂 B: 中等分子量, 支化的 (35 mPa·s)
- 墨汁固定剂 C: 高分子量, 不支化的 (91 mPa·s)

此外墨汁固定剂由氯化钙作为第二种物质构成, 其以聚胺-表氯醇-缩合产物与氯化钙的比例为 9.8:1 使用。

在上面列举的墨汁固定剂中在括号中的数据给出了聚胺-表氯醇-缩合产物作为 10%的水溶液的粘度,根据 Brookfield(心轴 1 在 100 rpm 和在 25℃下)测得。

实施例 11、14、17、20 和对比实施例 10、12、13、15、16、18、19、和 21 至 24:

制备了用于喷墨打印法的 15 个不同的记录材料试样。

在此使用了相应于上述的基本配方的 15 种不同的涂料,在此五种所述的色素 1、2、3、4 和 5 的每一种墨汁固定剂,包括 A、B 或 C 与氯化钙一起联合。为了构成墨汁接受层将涂料涂覆到在上述所制备的纸带上。

再次地为了检测“墨汁渗化”-性能采用了喷墨打印机,HP-DesignJet 2500 CP 型,惠普公司(打印模式:标准没有颜色匹配,打印机驱动器:经涂层的纸张,重的),和用相同的制备者的 UV-墨汁。在此在 20 个试样上各进行检验打印并视觉判断试样的“墨汁渗化”-性能。

在表 2 中根据本发明的实施例用“EB”和对比实施例用“VB”表示。所测得的测量值和判断结果给出于表 2 中:

表 2:

实施例	色素	墨汁固定剂	涂料的粘度 [Brookfield (心轴 2/ 50 rpm /25℃)]	墨汁接受层的 面密度[g/m ²]	“墨汁渗化”-性能
10 VB	1	A	>800	8.4	差
11 EB	1	B	536	8.2	还好
12 VB	1	C	>800	8.6	差
13 VB	2	A	408	7.8	差
14 EB	2	B	344	8.8	好
15 VB	2	C	>800	8.7	差
16 VB	3	A	352	7.8	不令人满意的
17 EB	3	B	264	8.3	好
18 VB	3	C	>800	8.8	差
19 VB	4	A	672	8.0	差
20 EB	4	B	440	8.1	好
21 VB	4	C	>800	8.1	差
22 VB	5	A	208	8.3	非常差
23 VB	5	B	144	8.0	差
24 VB	5	C	720	8.1	差

从基本配方 2 和根据实施例 17 的墨汁接受层-组分开始, 墨汁固定剂-色素-比例被改变。这样所制得的试样应对于它们的“墨汁渗化”-性能和所打印的印刷图像的耐湿擦性进行检验。

为了检验耐湿擦性, 前面已用来判断试样的“墨汁渗化”-性能的印刷图像用水滴湿。在 2 秒作用时间后, 用手指在相同的压力下在印刷图像上多次按擦。在此印刷图像应尽可能少地被擦掉, 在理想的情况下完全没有被擦掉。

实施例 17、26、27 和对比实施例 25、28:

对于对比实施例 25 和根据本发明的实施例 26, 为了减少墨汁固定剂份额—以基本配方 2 的 500 重量份额 (lutro) 计, 较少量的墨汁固定剂和从而是较多的量的所有其它的组分在不断的搅拌下加入到容器中。对于根据本发明的实施例 27 和对比实施例 28, 为了提高墨汁固定剂份额—以基本配方 2 的 500 重量份额 (lutro) 计, 较多的量的墨汁固定剂和从而是较少量的所有其它的组分在不断的搅拌下加入到容器中。

随后的试样制备和各自的检验印刷的打印相应于上述的实施过程进行。

表 3 再次给出了经调整的墨汁固定剂-色素-比例和各自的经视觉判断的试样的“墨汁渗化”性能以及所打印的印刷图像的耐湿擦性。再次说明, 根据本发明的实施例用“EB”和对比实施例用“VB”表示。

表 3:

实施例	墨汁固定剂-色素-比例	“墨汁渗化”-性能	耐湿擦性
25 VB	1:10	差	非常好
26 EB	1:5	好	好
17 EB (也参见表 2)	1:4.53	好	好
27 EB	1:3.3	好	令人满意的
28 VB	1:1.5	好	差

根据本发明的实施例特别清楚地说明, 用根据本发明的记录材料令人信服地达到了提供用于喷墨-打印法的成本低廉的记录材料, 其特别地在用基于色素的记录墨汁打印时保证了所打印上的墨汁的优越的固定性, 从而减小了所谓的“墨汁渗化”, 这在对比实施例中是不能达到的。此外根据本发明的实施例还显示, 新型的记录材料还保证了所打印的印刷图像的可接受的耐湿擦性, 对此对比实施例是不能做到的。