



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94116356.3

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

G03C 1/58

[43]公开日 1995年6月21日

[22]申请日 94.10.17

[30]优先权

[32]93.10.19[33]US[31]08 / 139,219

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 K·库尔卡尼 J·C·常

R·M·亨利 J·J·施托夫科

Jr·R·E·马丁逊

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

G03C 1/60 G03G 5/02

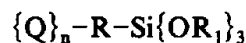
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 水基透明成像记录片

[57]摘要

本发明公开了一种可在热印机、或电版或静电复印机中用以成像的水基透明图像接受层, 该层含有一种由下列物质组成的混合物: 5—30份至少一种氨基官能团硅烷偶合剂, 其通式为:



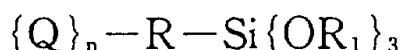
其中Q选自伯胺、仲胺和叔胺基团; R选自脂族的或芳族的基团; R<sub>1</sub>选自烷基和芳基; n为1或2; b) 60—80份碱性胶体颗粒; c) 10—29.9份水溶或水可分散的聚合物粘合剂; d) 0.1—5份防粘剂。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种能在热印机、或电版或静电复印机中用以成像的水基透明图像接受层，其特征在于，该层的厚度至少为  $0.20\mu\text{m}$ ，该层含有一种由下列物质组成的混合物：

a) 5—30 份至少一种氨基官能团硅烷偶合剂，其通式为：



其中 Q 选自伯胺、仲胺和叔胺基团；R 选自脂族的或芳族的基团； $R_1$  选自烷基和芳基；而 n 为 1 或 2；

b) 60—80 份碱性胶体颗粒；

c) 10—29.9 份水溶或水可分散的聚合物粘合剂；

d) 0.1—5 份防粘剂。

2. 一种如权利要求 1 所述的水基透明图像接受层，其特征在于，氨基硅烷选自 3-氨基丙基三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷和二级羟基烷基胺的加成产物，及其混合物，以及任何上述的硅烷和至少另一种选自下列的硅烷偶合剂所组成的共混物，这些硅烷偶合剂包括甲基三甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，异丁烯酰丙基三甲氧基硅烷，和氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷的二烷基胺的加成产物。

3. 一种如权利要求 1 所述的水基透明图像接受层，其特征在于，硅烷含量为 5—15 份。

4. 一种如权利要求 1 所述的水基透明图像接受层，其特征在于，胶体颗粒(b) 选自：胶体氧化硅颗粒，胶体氧化铝颗粒和胶体氧化锡颗粒，而聚合物粘合剂(c) 选自聚乙烯醇；聚乙酸乙烯酯，明胶，聚酯，共聚多酯，磺化聚酯，聚酰胺，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯酸的共聚物异丁烯酸的共聚物，和聚苯乙烯的共聚物。

5. 一种如权利要求 1—4 所述的水基透明图像接受层，其特征在于，聚合物珠选自聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，明胶，聚酯，共聚多酯，磺化聚酯，聚酰胺，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯酸的共聚物，异丁烯酸的共聚物，和聚苯乙烯的共聚物。

6. 一种如权利要求 1 所述的用于复印机的水基透明图像接受层，其特征在于，含有包括平均颗粒大小不同的两种聚合物珠的双模式颗粒防粘剂，两种聚合物珠都选自用己二醇二丙烯酸和硬脂酰甲基丙烯酸酯的共聚物制备的珠，其颗粒尺寸分布为 1—4 $\mu\text{m}$  和 6—10 $\mu\text{m}$ 。

7. 一种如权利要求 6 所述的水基透明图像接受层，其特征在于，还含有一种选自全氟代烷基亚磺酰氨基多醚衍生物和季铵盐的抗静电剂。

8. 一种适用于在电子照相或静电复印中成像的透明图像接受片，其特征在于，包括一个透明基片，至少在其一个主表面上承载有厚度至少为 0.2 $\mu\text{m}$  的如权利要求 1 所述的图像接受层。

9. 一种如权利要求 8 所述的透明图像接受片，其特征在于，该片适用于在热印机中成像，且该图像接受层的厚度至少为 0.25 $\mu\text{m}$ 。

10. 一种适合用于在热印机，和电版或静电复印机中成像的透明图像接受片，其特征在于，包括一个透明基片，至少在其一个主表面上承有如权利要求 1—3 所述的图像接受层，厚度至少为 0.25 $\mu\text{m}$ ，该接受层含有：

a) 5—25 份至少一种氨基硅烷偶合剂，它选自：3-氨基丙基-三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷和二级羟基烷基胺的加成产物，及其混合物；

b) 65—80 份碱性胶体颗粒；

c) 10—20 份聚乙烯醇聚合物粘合剂；和

d) 0.1—5 份选自氧化硅颗粒和聚合物珠的防粘颗粒，该聚合

物珠含有选自下列物质的一种聚合物：聚甲基丙烯酸甲酯，聚(己二醇二丙烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯)，聚(丁二醇二丙烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯)和聚(己二醇二丙烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯/缩水甘油基甲基丙烯酸酯)。

# 说 明 书

---

## 水基透明成像记录片

本发明涉及适合用于热印机如热质量转移印刷机，同时也适合用于电版复印机和静电复印机的透明记录材料。更具体地，它涉及彩色透明投影片的涂料(层)，它具有能用于高射投影器的显微结构表面并有良好的图像质量。

在本领域中已知许多种不同类型的透明成像记录片，本行业中也称为“透明投影片”。透明投影片的制作可以用不同的印刷和成像方法，如热转移印刷，喷墨印刷和平纸复印如电版复印和静电复印。所有这些透明投影片都适合用于高射投影器。

在热质量转移成像成印刷中，当供体片或色带与受体片紧密接触并加热时，图像便形成于受体片上。在供体片上的着色材料是由计算机操纵的具有细小的，电加热的元件的热印头所选择的，并且材料是按图像形式从供体片转移到受体片的特定区域。全色图像至少要经过印刷成像3次，包括黄，蓝和红的印刷周期，才能产生。

在复印过程中，静电图像的形成和显影使用含树脂颗粒和颜料的有机调色剂组合物，通常把调色剂施涂于光电导性的构件上所产生的潜像上。该图像接着被转移至合适的基片，如透明图像接受片，然后应用热，压力或两者结合应用而将图像固定在接受片上。这些透明图像接受片通常含有聚合物基片，如聚对苯二甲酸乙二醇酯，并且在上面涂有图像接受涂层以便更好地粘附有机调色剂。

美国专利 No. 4,684,561 公开了一种热转移印刷的多层颜色片，它有一个基片，在基片的一侧有一颜料层，并且在基片的另一侧涂有一树脂层，树脂层至少含有一种润滑材料和一种聚合物树脂

以及一种使树脂层表面不规则的固体材料的细颗粒。该文献公开，使用两种或两种以上的表面活性剂，液体润滑剂和固体润滑剂时，树脂组合物的防粘效果更佳。颗粒可以用不同材料制成，如金属，无机材料和有机材料；优选的颗粒包括合成的无定形氧化硅，炭黑，氧化铝，氧化钛，硅酸钙，硅酸铝和类似物。

EP389200A 公开了一种可再次使用的，热转换记录油墨片。油墨含有一种颜料，一种载体和涂覆有乙烯/乙酸乙烯酯的细粉末，粉末能部分转移至用于转移记录的油墨接受记录介质。为了保证良好的印刷重复性，高印刷密度和好的油墨固定性，EVA 共聚物的数均分子重量不超过 30,000，而且乙酸乙烯酯含量为共聚物的 18—45%。

美国专利 No. 4,819,010 公开了一种热转移片，它具有一个耐热基片，一个位于基片一侧，在其中分布有辅助颗粒的热转移油墨层，这些颗粒部分突出于表面，产生不规则的表面。据公开，通过改变颗粒以得到所期望的与油墨材料相关的物理性能，该种片可有多种用途。例如，该专利公开的颗粒可作为邻近的油墨部分的热导体。

美国专利 No. 4,847,237 公开了一个用于热质量转移印刷的工具套。工具套包括一个图像供给片和图像接受片。所公开的供体接受片能产生透明图像，用高射投影器观看时这些图像色彩清晰，生动。在图像供给片上去除了蜡和其他产雾成分。与传统的体系不同，它不需软化图像供给片。据公开，单独软化受体片或受体片和供体片都软化是有效的。

美国专利 No. 4,686,549 公开了一种用于热质量转移印刷的聚合物膜受体片，其中图像模受涂层必须是与蜡可相容的，其软化温度为约 30—90℃，而且比供体材料具有更高的临界表面张力。受体片的雾浊度值必须小于 15%。优选的涂层组合物包括聚己内酯，氯代聚烯烃，和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯的嵌段共聚物。美国专利

No. 4,775,658 公开了一种用于热转移印刷的染料接受片，它与可升华染料的转移片一起使用。这种染料接受层含有一染料接受树脂，一稀释剂以及硅烷共聚物和胶体氧化硅颗粒的混合物。硅烷共聚物最好具有可水解的并能与胶体氧化硅反应的基团。这些基团包括—OR 和—OCOR，其中 R 为 C<sub>1-2</sub>烷基或卤素如 Cl。

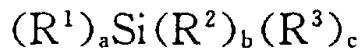
美国专利 No. 5,175,045 公开一种用于热质量转移成像的具有聚合物图像接受层的受体片，图像接受层含有的聚合物的熔融转变起始温度不大于可共存的供体片蜡的熔点，而且在供体片蜡的熔融温度时聚合物的熔体粘度大于  $1 \times 10^4$  泊。这种受体片能产生具有极其细小的点而没有叠印的透明图像。这样产生的图像在半色泽区域的清晰度大大提高了。

美国专利 No. 5,200,254 公开了一种用于热质量转移成像的受体片复印纸，它含有位于基片上的聚合物图像—接受层以及附着其上的不透明衬片(backing sheet)。接受层含有一种成像聚合物，一种全氟代烷基亚磺酰氨基多醚抗静电剂和氧化硅颗粒。衬片具有一个接触复印纸受体片的接触面，而另一面则涂有树脂粘结剂，一种或多种抗静电剂和一种微粒，使得该表面的 Bekk 光滑度为约 450—约 550 Bekk 秒。

美国专利 No. 5,204,219 公开了在基片的聚合物表面使用无机氧化物颗粒的凝胶网状结构，提供一种胶层，该胶层具有抗静电性能，消晕作用并且能使具有至少一个位于胶层上的卤化银乳剂层的照相底片具有良好的涂覆性。该胶层还含有一种双功能硅烷，并能任选地含有表面活性剂以及约 0.1—5% (重量) 的聚合物粘结剂尤其是一种亲水的聚合物粘结剂以增强耐划痕性，或者在以后使用涂覆基片时减少微粒粉尘的形成。没有公开作为图像接受层的用途。

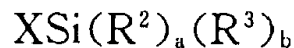
美国专利 No. 5,022,944 公开了在生产线上施涂含有水解的氨基—硅烷的底层涂料，即在加热固化聚酯薄膜之前，在制作薄膜的

任何合适阶段将其施涂于聚酯薄膜。公开的能用作底层涂料的氨基官能团硅烷是二氨基或三氨基硅烷，其未水解状态对应于通式：



其中  $R^1$  是带至少一个伯氨基的功能基团， $R^2$  是可水解的基团，如低级烷氧基，乙酸基或卤素，而  $R^3$  是一个非活性的，不可水解的基团，如低级烷基或苯基； $a$  大于或等于 1； $b$  大于或等于 1； $c$  大于或等于 0；且  $a+b+c=4$ 。通常，将氨基官能团硅烷在水中水解，用传统的在生产线上中的涂施方法，如喷涂或滚涂法，旋涂于取向的聚酯薄片的一个或多个表面。用一种或多种聚合物直接挤出的涂复层能很好接受这种上过底料的聚酯涂层。

美国专利 No. 5,064,722 公开了将一种水解的氨基硅烷底料施涂于聚酯薄膜，其中硅烷的通式为：



其中  $X$  是选自  $H_2NR^1HNR^1$  和  $H_2NR^1HNR^1HNR^1$  的基团。各  $R^1$  可以相同或不同，选自  $C_1-C_8$  烷氧基，乙酸基或卤素； $R^2$  是非活性的，不可水解的基团，选自  $C_1-C_3$  烷基或苯基； $a$  为 1—3 的整数； $b$  为 0—2 的整数；且  $a+b=3$ 。

美国专利 No. 5,104,731 公开了一种调色剂成像薄膜介质，它具有好的有机调色剂柔和性，抗静电性能，抗凹凸性以及能良好地进入和通过电子照相复印机和印刷机。该介质含有一个在上面涂有抗静电基质层的适当的聚合物基片，该基质层在  $70^\circ\text{C}$  经过 30 分钟不会粘结，并且在  $20^\circ\text{C}$  和 50% 相对湿度测量时其表面电阻率为每平方约  $1 \times 10^8 - 1 \times 10^{14}$  欧姆。基质含有一种或多种  $T_g$  为  $5 - 75^\circ\text{C}$  的热塑性聚合物和至少一种交联聚合物（它能防止热轧时熔融物引起的凹凸），所含聚合物中至少有一种是导电的。

美国专利 No. 5,104,721 公开了一种用于电子照相印刷或复印的介质，它含有一聚合物基片，上面涂有 Tukon 硬度为约 0.5—5.

0 以及玻璃化转变温度为约 5—45℃ 的聚合物涂层。涂层含有至少一种颜料，它提供 0.20—0.80 的静电摩擦系数以及 0.10—0.40 的动摩擦系数。介质具有更好的图像质量和有机调色剂粘附性。这在激光电子照相印刷中特别有用。涂料所用的聚合物可以是热固性或热塑性树脂，而且最好是水溶性丙烯酸乳剂，如得自 Rohm 和 Haas 的 Rhoplex™ 树脂。

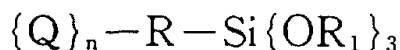
尽管已有诸多记录片可用于热质量印刷和电版复印，仍需要新的具有涂层的受体片，它能形成高质量的黑白或彩色图像，具有良好的抗划痕性能，进片性能 (feedability)，低雾浊度，对基片和有机调色剂图像有良好的粘附性，并且能用水性介质施涂。

本发明人现在发现了一种图像接受层，它能良好地粘附于基片的表面，在成像过程中能良好地粘附于供体表面，并且也能良好的粘附有机调色剂。这使得图像接受片能有效地用于热质量转移印刷机和电版和静电复印机。该层在基片表面上产生用于成像的具有显微结构的表面，而且也是耐划痕的。

该成像层能用水溶性介质施涂以产生可用各种复印机和热印机成像的透明投影片，它具有良好的图像质量，防粘性能和进片性能，而且减少了制造过程中溶剂的使用。

本发明提供了一种能在热印机、或电版或静电复印机中用以成像的水基透明图像接受层，其特征在于，该层的厚度至少为 0.20μm，该层含有一种由下列物质组成的混合物：

a) 5—30 份至少一种氨基官能团硅烷偶合剂，其通式为：



其中 Q 选自伯胺、仲胺和叔胺基团；R 选自脂族的或芳族的基团；R<sub>1</sub> 选自烷基和芳基；而 n 为 1 或 2；

b) 60—80 份碱性胶体颗粒；

c) 10—29.9 份水溶或水可分散的聚合物粘合剂；

d)0.1—5 份防粘剂。

优选的透明图像接受层还可含有最高达 5 份的抗静电剂。

为了能在热印机中表现最好，在一个更优选的实施例中，水基透明图像接受层的厚度至少为  $0.25\mu\text{m}$ ，并含有：

a)5—25 份至少一种氨基硅烷偶合剂，它选自：3-氨基丙基-三甲基氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷和二级羟基烷基胺的加成产物，及其混合物；

b)65—80 份碱性胶体颗粒；

c)10—20 份聚乙烯醇聚合物粘合剂；和

d)0.1—5 份选自氧化硅颗粒和聚合物珠的防粘剂。

接受层能方便地用水溶液施涂于聚合物薄膜基片上，从而产生本发明的图像接受片或受体片。

本发明还提供了一种既适合用于热质量转移印刷机也适用于电版和静电复印机的受体片，它含有一个聚合物基片，至少在其一个主表面上涂有上面提及的水基透明图像接受层。

本发明的图像接受层的雾浊度低，而且具有良好的耐划痕性能。在涂覆图像接受层之前，在聚合物基片上涂覆底料层能进一步增加耐划痕性能。

本文中，这些术语的含义如下：

1.“图像接受涂层”意指涂于基片上面的用于改善其图像接受性质的涂层，与其同义语“图像接受层”一起使用。

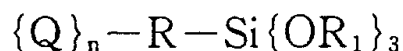
2.“图像接受片”和“图像受体”和“受体片”及类似术语是指至少在其一个主表面上涂有本发明的图像接受涂层的片。

3.“防粘珠”和“防粘颗粒”是至少互相使用的，都指(除了另外说明的)任何形状的颗粒状的防粘剂，其最小尺寸为  $0.25\mu\text{m}$ 。

4.“水可分散的”，使用时用来描述包括水溶性粘合剂在内的聚合物粘合剂。

5. “熔体转变温度”意指用差示扫描量热法测得的熔化的起点。除非特别注明，所有的份数、百分比和比例都是按重量计算。

此外的图像接受层包括至少一种下列通式的氨基官能团硅烷偶合剂。



其中 Q 选自伯胺，仲胺和叔胺基团，最好是伯胺基团；R 选自脂族的和芳族的基团；R<sub>1</sub>选自烷基或芳基，最好是 C<sub>1-10</sub>烷基；和 n 为 1 或 2。

有用的氨基硅烷包括 3-氨基丙基三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基硅烷，3-氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷和二级羟基烷基胺的加成产物，及其混合物。

这些硅烷还可以和其他硅烷偶合剂混合，如甲基三甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，异丁烯酰丙基三甲氧基硅烷，和氧缩水甘油基丙基烷氧基硅烷的二烷基胺的加成产物，更佳地，是氧缩水甘油基丙基二甲氧基硅烷的二丙基胺的加成产物。

氨基硅烷偶合剂的含量为图像接受层的 5—30 份，较佳为 5—25 份，更佳为 5—15 份。当低于 5 份时，形成的涂层常是雾浊的。这些氨基硅烷偶合剂或共混物能方便地与胶体颗粒混合而不会破坏胶体形成涂料溶液。碱性胶体颗粒的含量为图像接受层的 60—85 份，较佳为 65—80 份，更佳为 70—75 份。用于本发明的胶体颗粒包括胶体氧化硅颗粒，如碱性环境中的纳米级的氧化硅颗粒，例如可从 Nalco Chemical Company 购得的 Nalco 胶体氧化硅 1030, 1115, 2327, 2326, 2329, 1130, 1140, 1040, 1050 和 1060，可从 DuPont 购得的 Ludox™ HS, LS, AS, AM 和 SM 胶体氧化硅；和可从 Nissan Chemical Industry, Ltd. 得到的 Snow Tex™ 胶体氧化硅如 ST-40, 50, C, N, S, XS 和 UP；氧化铝溶胶如可从 Vista Chemicals 得到的 Dispal™ 23N4-20 和胶体氧化锡溶胶如可从 Nyacol Products,

Inc. 得到的 Nyacol™ DP5730。

碱性胶体颗粒的平均颗粒大小较佳为小于 200 Å，更佳为小于 70 Å。

虽然不想受理论的约束，发明人认为在图像接受层中存在胶体颗粒赋予该层一种具有纳米级表面粗糙度的显微结构的表面，从而在印刷过程中对有机调色剂和油墨具有良好的粘附性，而对于那些用于复印机的类型，具有良好的有机调色剂的粘附性。利用其微孔隙度，并提高涂料重量，也可使受体片更具绝缘性能。

为了增加接受层的内聚性和粘合性，可以存在聚合物粘合剂，尤其是水可分散的聚合物粘合剂。粘合剂的用量为接受层的 10—29.9 重量份，如果是用于热印机的图像接受片，则为 10—20 份更宜。对于用于静电复印机的图像接受片，如果片子需要更高的拉伸性，例如为了在涂覆成像层后进一步加工，那么优选的范围可以更大，但应仔细监控以免降低已改进的图像性能。

有用的聚合物粘合剂包括聚乙烯醇；聚乙酸乙烯酯，明胶，聚酯，共聚多酯，磺化聚酯，聚酰胺，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯酸和/或异丁烯酸的共聚物，和聚苯乙烯的共聚物。

如果用于热印机，聚合物粘合剂的熔点也至关重要。在一个优选的用于热印机的实施例中，聚合物粘合剂的熔体转变起点不高于供体片蜡的熔点。这样制得受体片能产生具有超细点而无叠印现象的透明图像。（当点扩散并混入半色调区域时，便产生了叠印现象）。这样产生的图像在半色调区域具有大大提高的清晰度。

优选的聚合物粘合剂包括聚乙烯醇(PVA)，以及水可溶的和水可分散的磺化共聚多酯，如在美国专利 No. 5,203,884 中所述的，以及可从 Eastman Kodak 获得的 AQ29, AQ35 和 AQ55。

更佳地，粘合剂是重均分子量(MW)大于 50,000，最好大于 100,000 的聚乙烯醇。可购得的 PVA 包括 Airvol™ 165(中等分子量

和超水解的 PVA), Airvol™125(中等分子量和超水解的), 和 Airvo™540(高分子量和中等水解的), 都可从 Air Products Company 购得。然而, 因为在溶胶中存在各种抗衡离子, 有些可以和某些聚合物粘合剂反应而形成不可涂覆的凝结物。本领域的熟练技术人员能轻易地选择适当的组合及加工条件, 以避免这种凝结。

颗粒状防粘剂在接受层中也存在。这些防粘颗粒的目的是赋予受体片表面更均匀的外表同时改进接受片的供输性。防粘剂也降低了摩擦系数, 从而降低了涂层粘连于堆于其上的另一受体片的背面的可能性。这样通过减少多片(迭合)供入的可能而使进片情况得到改进。

在本发明中用作防粘的颗粒或“珠”包括聚合物颗粒如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和取代的 PMMA 珠, 聚乙烯珠, 和含有二醇二(甲基)丙烯酸酯均聚物或这些二醇二(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸长链脂族醇酯的共聚物, 以及至少一种上述物质的组合。

无机颗粒也可使用, 包括氧化硅颗粒, 如可得自 DeGussa 的 Siperat™ 颗粒, 得自 Gracl GmbH 的 Syloid™, 得自 Grosfield Chemicals 的 Gasil™ 23F 和类似物, 以及脲甲醛颗粒, 如得自 Ciba—Geigy Incorporation 的 Pergopak™M2。

优先的颗粒包括氧化硅颗粒, PMMA 颗粒和含有一种聚合物珠的聚合物颗粒, 该聚合物珠含有下列聚合组成:

a) 20—100%(重量)可聚合的下式所示二醇二(甲基)丙烯酸酯:  
$$\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{COOC}_n\text{H}_{2n}\text{OOCR}^2=\text{CH}_2$$

其中  $\text{R}^2$  为 H 或  $\text{CH}_3$  而  $n$  为 4—18 的整数;

b) 0—80%(重量)至少一种可共聚合的下式乙烯单体:



其中  $\text{R}^2$  为 H 或  $\text{CH}_3$ ;  $m$  为 12—40 的整数; 和

c) 0—30%(重量)至少一种可共聚合的乙烯型未饱和的单体,

选自：乙烯酯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，苯乙烯，苯乙烯衍生物，及其混合物。

二醇二(甲基)丙烯酸酯的例子包括：1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,2-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸及其混合物。优选的单体包括那样选自 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，及其混合物。

优选的(甲基)丙烯酸的长链脂族醇酯的例子包括：(甲基)丙烯酸十二酯，(甲基)丙烯酸十八酯，十八烷酰(甲基)丙烯酸酯，及其混合物。

可以加入乙烯型未饱和的共聚单体以赋予得到的共聚物珠更高的强度或更高的 Tg。有用的共聚单体包括乙烯基酯如乙烯基乙酸酯，乙烯基丙酸酯，和乙烯基新戊酸酯；丙烯酸酯如甲基丙烯酸酯，环己基丙烯酸酯，苯甲基丙烯酸酯，和异冰片基丙烯酸酯；甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯，丁基甲基丙烯酸酯，环己基甲基丙烯酸酯，苄基甲基丙烯酸酯，和乙基甲基丙烯酸酯， $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯乙烯，乙烯基甲苯，及其混合物。

这些防粘聚合物珠通常是用二种已知的悬浮聚合方法中任一种生产的，如 U.S. 4,952,650 和 U.S. 4,912,009 中所述的，使用油可溶的热引发剂和基本不溶于水的自由基引发剂。

这些引发剂包括偶氮化合物，如 2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈和 2,2'-偶氮双-(异丁腈)，和有机过氧化物如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。

特别优选的珠包括聚(己二醇二丙烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯)，聚(丁二醇二丙烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯)和聚(己二醇二丙

烯酸酯/硬脂酰甲基丙烯酸酯/缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯)。

优先的珠的平均颗粒大小分布为 5—15 $\mu\text{m}$ 。当颗粒尺寸小于优选范围时,需更多的颗粒才能有效地减小摩擦系数。但是,加入更多的颗粒也会使雾浊更严重,这对于用于高射投影机是不适宜,当颗粒大于 15 $\mu\text{m}$ ,需更厚的涂层才能将颗粒牢固地固定在涂层上,从而会导致干燥过程的复杂化并增加涂层成本。更大的颗粒还会损害某些印刷图案的印刷质量。因此,颗粒尺寸分布的上限对涂层厚度的影响大于对薄膜进片性能的影响。

对于用于热印机的受体片,加入一种大小的珠便足够了,而且加入时颗粒尺寸范围并不严格。但是,为了使受体片在复印机在复印机中具有上佳表现,颗粒最好具有狭窄的颗粒尺寸分布,即标准偏差最高为平均颗粒尺寸的 20%。这些范围较佳为 0.1—0.7  $\mu\text{m}$ , 1—6  $\mu\text{m}$ , 3—6  $\mu\text{m}$ , 4—8  $\mu\text{m}$ , 6—10 $\mu\text{m}$ , 8—12 $\mu\text{m}$ , 10—15 $\mu\text{m}$ 。更佳的颗粒是那些具有两种颗粒尺寸分布模式的颗粒,即具有两种不同颗粒尺寸分布的颗粒的混合物,如 1—4  $\mu\text{m}$  颗粒和 6—10 $\mu\text{m}$  颗粒混合产生这种双模式分布。

使用双模式颗粒时,两种颗粒可以都选自上述的优选的聚合物珠,或者至少一种是优选的珠而另一种选自其他珠如聚乙烯珠或其他可购得的珠。

最佳的双模式颗粒是两种颗粒都选自用己二醇二丙烯酸酯和硬脂酰甲基丙烯酸酯的共聚物制成的珠,颗粒尺寸分布为 1—4 $\mu\text{m}$  和 6—10 $\mu\text{m}$ ,或 2—6 $\mu\text{m}$  和 0—12 $\mu\text{m}$ ,或 0.2—0.5 $\mu\text{m}$  和 1—6 $\mu\text{m}$ 。

也可以在接受层中掺入少量抗静电剂以提高层的抗静电性能。有用的抗静电剂包括全氟代烷基亚磺酰氨基多醚衍生物和季铵盐。较佳的试剂包括全氟代烷基磺酰氟的加成产物,如得自 3M 的 FX—8 和聚醚二胺如得自 Texaco Chemical 的 Jeffamine<sup>TM</sup>—ED 系列。

同样有用的是硝酸硬脂酰氨基丙基二甲基  $\beta$ -羟基乙基铵和硝

酸 N,N-双(2-羟基乙基)N-(3'-十二烷基-2''-羟基丙基)甲基铵, 都可得自 American Cyanamid, 分别为 Cyastat™SN 和 609。抗静电剂的含量最好小于图像接受层总量的 5%。

图像接受层的厚度最好大于  $0.2\mu\text{m}$  以便适合在热质量转移印刷机或在复印机中成像。如用于热转移印刷机, 图像接受层的厚度最好大于  $0.25\mu\text{m}$ 。存在所需含量的粘合剂树脂对于形成本发明的这些优选的涂层是很重要的。

图像受体片还含有一透明的基片。基片可以选自任何透明的聚合物薄膜, 包括聚酯, 如聚对苯二甲酸乙酯, 聚砜, 聚碳酸酯, 聚苯乙烯, 乙酸酯, 聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯, 和乙酸纤维素, 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜因其热稳定性和尺寸稳定性而被优选。薄膜厚度为  $25\text{--}150\mu\text{m}$ , 较佳为  $75\text{--}125\mu\text{m}$ 。

图像接受涂层对透明基片的粘附性对于受体片的性能至关重要。只有当图像接受层固着于基片的程度足够牢固从而能抓牢图像接受层时, 才能在热印过程中有效地将供体片上的颜料转移至图像接受层。在复印过程中, 只有图像接受层仍固着于基片, 将着色图像固着于图像接受层以及其随后的定影才被认为是有效的。

涂料溶液也可含有表面活性剂以协助提高可涂覆性。本发明的图像接受材料的水溶涂料溶液能方便地涂在上了底料的 PET 薄膜上, 得到具有出色粘附性的清彻涂层。得到的涂层在水和有机溶剂中都不溶而且具有良好的抗静电性能。

在印刷机或复印机中成像过程中, 受体片被供入通过机器。供入动作和成像循环的重复都会在受体片上划痕。这种划痕或摩擦痕迹用高射投影机投影在屏幕上时是看得见的, 这是令人烦恼的并有损于(用投影片)演示时的专业形象。因此, 更好的耐划痕性能是极为需要的, 尽管这种划痕并不会使受体片无用。

除了如上述的那样提高图像接受层的内聚和粘附性能之外, 聚

合物粘合剂的选择也可影响该层的耐划痕性能。优选的聚合物粘合剂类型能赋予受体片更好的耐划痕性且不易留下指纹痕迹。

为了进一步改善涂层的耐划痕性能，基片可以先经表面处理以使其吸附性更好，或者先用化学方法施涂底料。当基片是PET时，有用的底料包括聚偏(二)氯乙烯。

本发明的受体片能用于大多数市售的热印机和复印机，而且可用不同的实施方式制造。对于某些热印机，受体片可以带有一张纸片或“标签”以便在某些印刷机中输入。这种复合物在工业上常称为成像复印纸。

成像复印纸通常含有一聚合物图像接受片和一不透明的衬片。衬片的一个接触面与受体片的非成像表面接触，而它的反面则与堆放的另一受体片的图像接受表面相接触。这种复印纸可以堆叠进片方式通过具有多次进片装置的热质量印刷机。为了进一步协助纸的供入，可以在成像复印纸的衬片的反面施涂抗静电剂和聚合物粘合剂的混合物。

但是一些印刷机并不需要成像复印纸，而且如果基片上图像接受层相反的一侧是涂复过的话，也可实现不需“标签”的良好进片性能和使多片(迭合)输入的可能性更小。

本发明进一步通过下列例子阐述，它们本质上不起限制作用。在权利要求书所限定的本发明的范围内，本领域的熟练技术人员能想出另一些例子。

#### 测试方法

#### 印刷质量

已成像的薄膜的印刷质量用下列方法测定：

薄膜样品在薄膜设计用于的印刷机上用特定的图像印刷。同样的图像再印于同种印刷机的可购得的薄膜上。然后将每个置于高射投射器进行观察比较，投影器距不反光的前投影屏幕8英尺。屏幕

照度设为 2000—2150 流明。从 10 英尺处观看每个投影图像。考虑下列因素：细线，小点，小空隙，大的全填充区域，边缘清晰度，和颜色密度。上述因素如下分级：

- 1—差：小点和细线基本印不出；
- 2—良：可与市售的用于同种印刷机的薄膜相比；
- 3—优：优于用于同种印刷机的市售薄膜的印刷质量。

### 耐划痕测试

薄膜在薄膜设计用于的热印机上成像。用 3 色或 4 色色带印制黑色文本的一根单线，这样使薄膜大部分是空白的，从而能方便地看出任何划痕。

因为每个图像的形成至少要 3 次通过印刷机，所以薄膜输入并经历了整个印刷循环，尽管只印刷了黑色文本。印刷后，受体片置于高射投影器上，投影器距不反光的前投影屏幕 8 英尺。屏幕照度为 2000—2150 流明。

从 10 英尺处观看投影图像，记录划痕并依下列等级分等级：

- 1—无可见划痕存在
- 2—0—4 处不太严重的划痕
- 3—5—10 处不太严重的划痕
- 4—多于 10 处不太严重的划痕
- 5—1—2 处严重的划痕
- 6—多于 2 外处严重的划痕
- 7—多于 10 处严重的划痕

### 实施例 1

用下列方法制造适合用于热质量转移印刷机的受体片：

#### a) 制备涂层溶液

将 27.32g Nalco 2326(用铵抗衡离子稳定化的 5nm 胶体氧化硅溶胶，得自 Nalco Company)加入 13.99 克去离子水(DI)。接着非

常缓慢地搅拌地加入 0.49g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-APS)。在搅拌混合物 20 分钟使 3-APS 水解后,加入 8.20g 聚乙烯醇配成的 5%水溶液(Airvol™165,得自 Air Products)。最后加入 0.30g Jef-famine™ED—900 和 FX(得自 3M)的反应产物的 50%异丙醇溶液,以及 0.75g 50/50 硬脂酰甲基丙烯酸酯/己二醇二丙烯酸酯(SMA/HDDA)珠配成的 20%水溶液。

b)制备涂覆的受体片。

接着将上述的涂料溶液用 #4 Mayer™手工涂于 90μm 厚的用聚偏(二)氯乙烯(PVDC)底料涂覆过的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上。该片然后于炉中在 110 °C 干燥 2 分钟。受体片再用 Tektronix Phaser™ II 和 Phaser™ 200 印刷机印刷,评估印刷质量和耐划痕性能。结果列于表 1。

表 1

印刷质量	3
耐划痕性能	1
表面导电率 (10 <sup>-8</sup> 安培)	20

实施例 2—5

这些例子按实施例 1 同样方式进行,除了如表 2 所示的那样改变组分的含量。这些样品也用上述的测试方法进行测试,结果也列于表 2。

表 2

成份/性能	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
DI(g)	33.3	35.6	22.69	8.26
Nalco 2326(g)	9.95	10.93	18.23	24.88

3-APS(g)	0.18	0.20	0.33	0.45
Airvol™165(g)	6.57	3.28	8.75	16.42
ED-900/FX-8(g)	0.12	0.12	0.21	0.30
SMA/HDDA(g)	0.30	0.30	0.53	0.75
印刷质量	3	3	3	3
耐划痕性能	1	1	1	1
表面导电率 (10 <sup>-8</sup> 安)	1.5	10	10	3.0

### 实施例 6—10

按与实施例 4 同样的方式制备,除了用其他粘合剂替换 Airvol™165,如表 3 所示。如上用同样方式测试这些受体片,结果也列于表 3。

表 3

实施例 No.	粘合剂树脂	印刷质量	耐划痕性能	表面导电率 (10 <sup>-8</sup> 安)
6	Airvol™ 125	3	1	10
7	Airvol™ 540	3	1	10
8	WB-54*	3	6	10
9	PVA(MW 18000)	3	5	10

10	PVA(MW 50,000)	3	1	10
----	-------------------	---	---	----

\* 根据美国专利 No. 5,203,884 制备的磺化聚酯

### 实施例 11

这个受体片按实施例 7 同样方式制造，除了在涂覆图像接受层之前，PET 基片没有涂底层涂料。耐划痕性能测量值降至 5。

### 实施例 12C

该受体片的制造同实施例 8，除了同实施例 11 那样 PET 基片没有施涂底层涂料。在该层上测得的耐划痕性降至 7。

### 实施例 13

该受体片的制造方法是加入 0.5g Dispal™ 23N4—20(得自 Vista Chemicals)至 2.5g 去离子水。再加入 5g 5% Airvol™ 540 水溶液和 0.5g 20% SMA—HDDA 珠的水溶液，形成涂料溶液。用 #4Mayer 圆棒将涂料溶液手工涂于用 PVDC 底料涂过的 200 μm 厚的 PET 薄膜上。复合片在 100 °C 干燥 2 分钟。薄膜用 Tektronix Phaser™ 热印机印刷。印刷质量为 3，而耐划痕性能为 2，表面电导率为  $8 \times 10^{-8}$  安。

### 实施例 14—19

这些受体片的制作同实例例 1，除了如表 4 所示那样涂层厚度不同。用试验规模的带有顺序干燥功能的凹板印刷过程将各种溶液都涂复在涂过 PVDC 底料的 100 μm PET 薄膜上。用上述方法测试样品，结果也列于表 4。

可以看出，对于涂层最薄的实施例 18 和 19，用热印机成像时印刷质量降至 1。但是用复印机成像时，印刷质量可与市售成像片相当。这进一步说明为了在热印机上获得好的印刷质量需较厚的成像层。

表 4

实施例/成份 (g)	14	15	16	17	18	19
DI 水	1052	1648	671	1648	2370	2520
Nalco 2326	1805	1204	1644	1204	657	723
3-APS	32.5	21.7	29.6	21.7	11.8	13.0
Airvol <sup>TM</sup> 165 (Aldrich)	542	578	1087	578	434	216
ED900/FX-8	19.6	13.7	19.6	13.7	7.8	7.8
SMA/HDDA 珠	49.0	34.6	49.0	34.6	19.6	19.6
雾浊度(%)	1.3	1.0	1.8	1.0	1.2	1.0
COF	.3	.25	.24	.32	.45	.41
划痕	4	4	3	4	4	4
表面导电率 (10 <sup>-8</sup> 安)	24	9.7	4.4	10	1.6	29
涂层厚度 (μ)	0.5	0.35	0.5	0.35	0.2	0.2
成像质量 (热印机)	3	3	3	3	1	1

成像质量 (复印机)	—	—	—	—	2	2
---------------	---	---	---	---	---	---

### 实施例 20c&21—23

这些受体片的制作同实施例 17，除了不用抗静电剂而且不用 SMA/HDDA 珠或者用其他颗粒替代，如表 5 所示。进行印刷质量和耐划痕测试，结果也列于表 5。不含任何颗粒的样品有色彩干扰图案出现。

表 5

实施例/成份	20C	21	22	23
颗粒尺寸/ 类型	无	5.5 $\mu\text{m}$ SMA/HD- DA	8 $\mu\text{m}$ SMA/GMA/ HDDA	8—15 $\mu\text{m}$ Sipernat™ 氧化硅
雾浊度	—	2.9	1.9	4.4
耐划痕	2	2	2	2
印刷质量	2	2	2	2

### 实施例 24

该受体片的制作类似实施例 1，除了成份不同，并且无抗静电剂，如表 6 所示。样品也相应地进行测量，结果列于表 7。

表 6

成份	去离子 水	Nalco 2326	APS	5% Airvol 125	20%溶液 SMA/HDDA
含量(g)	36.2	100	1.8	66	3

表 7

表面导电率 ( $10^{-8}$ 安)	耐划痕性	雾浊度	COF	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	图像质量
17	1	1.3	0.4	0.5	3

### 实施例 25c

该受体片的制作方法是在搅拌下加入 0.25g 3-APS 至 15g Hyacol™ DP5730 (掺有锑的 15% 固体氧化锡溶胶, 得自 Nycol Corp)。再加入 0.06g 8  $\mu\text{m}$  SMA/HDDA 珠 (分散于 5g 水中), 并接着加入 10g 5% 的 Airvol™ 125 水溶液。该混合物在 5 分钟内凝结, 不能用于涂覆。这个例子说明, 对于某些溶胶, 需仔细选择聚合物粘合剂才能直到可涂覆的溶液。

### 实施例 26—27

按下列方式制作受体片:

a) 制备二乙醇胺和 3-氧缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷的加成产物

将 23.6g 3-氧缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷 (得自 Huls America, Inc., 商品名为 A-187) 和 10.5g 二乙醇胺 (得自 Aldrich Chemical Co.) 置于烧瓶内, 并在室温下快速搅拌以引发反应。起初, 反应体系是是非均质的, 但 5—10 分钟后形成了单一相的粘稠液体。混合物在室温搅拌半小时, 再在 50—65°C 的热水浴中加热半小时。

从热水浴中取出后, 液体再搅拌半小时, 然后加入 115g 水至混合物以使甲氧基团水解。若所有甲氧基都水解, 可以得到偶合剂的约 20% 固态溶液。

b) 制备涂覆的受体片

将来自 a) 的 1g 溶液与 15g Nyacol™ 5730 或 15g Naloc 2326 (分别用于实施例 26 和 27) 混合。对于每种混合物, 都加入 0.06g 分

散于 5g 水中的  $8\mu\text{m}$  SMA/HDDA 颗粒，再加入 10g 5% Aircol™ 125 水溶液。

每种溶液接着用 #4 Mayer 圆棒施涂于  $100\mu\text{m}$  厚涂过 PVDC 底料的 PET 上。该涂层在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 5 分钟，得透明具不粘的薄膜。处理好的受体受用 Tektromix Phaser™ 200 热印机印刷。对于实施例 26 和 27，印刷质量分别为 1 和 3，而耐划痕性能分别为 5 和 2。

### 实施例 28

该受体片的 1 制作同实施例 26，除了在加入 Aircol 125 之前将 5g 活性分散剂加入涂料溶液。活性分散剂的制备如下：

在容器 1 中加热 10g 10% 的 Gantrez AN-139 (得自 GAF Inc.) 的甲基乙基酮溶液至  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，同时在容器 2 中加热 0.3g 十八烷基胺 (得自 Aldrich) 溶于 9.7g 丙酮形成的溶液至同样温度。将容器 2 中物质在搅拌下加入容器 1，不再加热让混合溶液反应半小时。将其倒入 1.2g 3-APS 溶于 8.8g 甲醇的溶液，再反应 5 分钟。得到的溶液再用 495g 水和 5g 氨水稀释。

再用实施例 26 的方法进行测试，测得的印刷质量为 3，耐划痕值为 1。

### 实施例 29

该受体片的制作和测试同实施例 27，除了用 0.25g N-2-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷替换 1g 实施例 27 中所用的加成产物。测得的印刷质量为 3，耐划痕值为 1。

### 实施例 30

将 0.25g 3-APS 加入 15g Nalco™ 2326，再加入分散于 5g 实施例 28 中的分散剂中的 0.06g Syloid™ 161 (蜡处理的无定形氧化硅，平均颗粒尺寸  $4-7\ \mu\text{m}$ ，得自 W. R. Grace)。最后加入 10g 5% Aivol™ 125 溶液，按实施例 28 同样方法将溶液施涂，再测试。测得的印刷质量为 3，耐划痕值为 1。

### 实施例 31,34—35 和 32C—33C

这些受体片的制作用实施例 30 同样的防粘剂，但用 1g 实施例 26 的反应产物，而且胶体颗粒的种类和用量不同，如表 8 所示。同实施例 30 一样测试，结果列于表 8。

实施例 34 含一种熔点高于所用的其他聚合物粘合剂并高于供体片上蜡的熔点的聚合物粘合剂。这种受体片用静电复印机成像时有好的图像质量，但用热印机成像时图像质量差。

对比实施例还表明，如果用常规方式混合，某些粘合剂和胶体溶胶的组合是不相容的。

表 8

实施例/成份	31	32C	33C	34	35
胶体颗粒 (g)	Nalco <sup>TM</sup> 2326 (15g)	Nalco <sup>TM</sup> 1115 (15g)	Snowtex <sup>TM</sup> UP (11g)	Nalco <sup>TM</sup> 1115 (15g)	Nalco <sup>TM</sup> 1115 (15g)
粘合剂(g)	Airvol <sup>TM</sup> 125(10g)	Airvol <sup>TM</sup> 125(10g)	Airvol <sup>TM</sup> 125(10g)	AQ-55 (10g)	WB-54 910g)
雾浊度	清晰	雾状	雾状	清晰	清晰
耐划痕性能	1	—	—	5	5
印刷质量 (热印机)	3	—	—	1	3
印刷质量 (复印机)	—	—	—	2	—

该受体片的制作方法是混合 12g Nalco™2326 和 1g 实施例 26 中的反应产物，再加入 15g 5% Airvol™125 水溶液和 3g Nalco™2327。加入分散于 10g 活性的 Gantrez™分散剂中的 0.06g Syloid™161 之后，同实施例 26 一样施涂溶液和测试。获得的印刷质量为 2，耐划痕性能为 1。