



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01138526. X

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1169675C

[22] 申请日 2001. 9. 30 [21] 申请号 01138526. X

[30] 优先权

[32] 2000. 10. 5 [33] JP [31] 306042/2000

[32] 2000. 10. 27 [33] JP [31] 328193/2000

[32] 2001. 2. 19 [33] JP [31] 041444/2001

[32] 2001. 3. 30 [33] JP [31] 099029/2001

[32] 2001. 5. 8 [33] JP [31] 137180/2001

[71] 专利权人 王子制纸株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 土田哲夫 西尾润 森江正博

审查员 田丽丽

[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 孙 爱

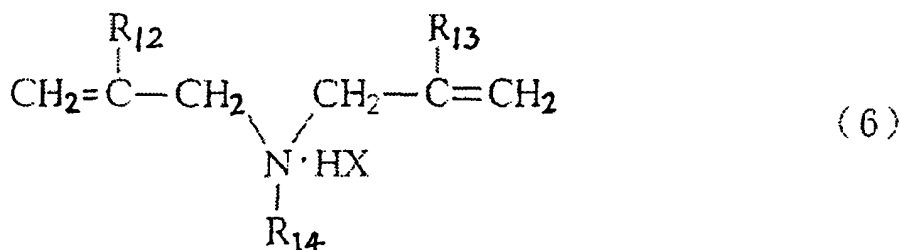
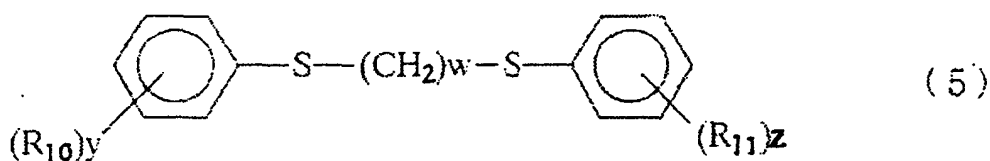
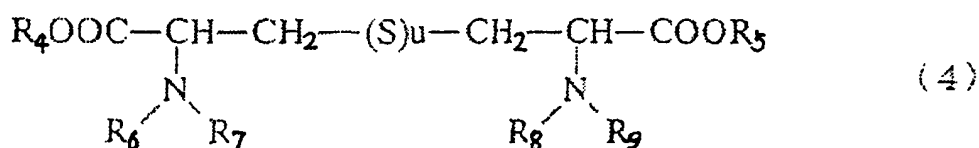
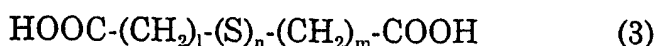
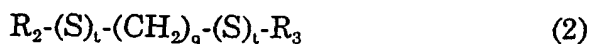
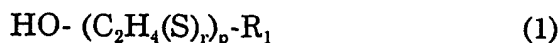
权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 喷墨记录纸

[57] 摘要

本发明披露了一种利用液体油墨形成记录图像的喷墨记录纸, 所述喷墨记录纸包含特定化合物、如 1, 2 - 二(2 - 羟基乙硫基) 乙烷和二烯丙基胺类化合物的均聚物或共聚物、如聚(二烯丙基胺) 盐酸盐, 聚(二烯丙基胺) 硫酸盐, 聚(二烯丙基胺) 磷酸盐或聚(二烯丙基胺) 乙酸盐的组合物。所述喷墨记录纸能够保证印刷图像的高密度, 能够提供高质量的图像, 甚至当暴露至臭氧气体中时仅显示出轻度的颜色改变和褪色, 并且具有优异的长期贮存期。

1. 一种利用液体油墨形成记录图像的喷墨记录纸, 所述喷墨记录纸包含:
 (a) 至少一种选自由下列通式(1)-(5)表示的那些物质和下列通式(3)和(4)所表示的化合物的盐; 和(b)至少一种选自由下列通式(6)表示的二烯丙基胺化合物的均聚物和通式(6)与可共聚的烯属不饱和化合物的共聚物



式中 R_1 , R_2 和 R_3 各自表示 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 羟烷基或 C_1 - C_4 二羟烷基; R_4 和 R_5 各自表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基, R_6 - R_9 各自表示氢原子, C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷羰基或苯甲酰基; R_{10} 和 R_{11} 各自表示 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基; R_{12} 和 R_{13} 各自表示氢原子或甲基; R_{14} 表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; HX 表示酸, 而 p 表示 1-3 的整数;

q 表示 1-6 的整数; r, t, n 和 u 各自表示 1 或 2; l 和 m 各自表示 1-11 的整数; w 表示 1-6 的整数; y 和 z 各自表示 0 或 1-3 的整数。

2. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中由通式(1)表示的化合物是 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷。

3. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中由通式(2)表示的化合物是 1, 4-二(2-羟基乙硫基)丁烷。

4. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中由通式(3)表示的化合物是 3, 3'-硫代二丙酸或 3, 3'-二硫代二丙酸。

5. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中由通式(4)表示的化合物是 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸)。

6. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中由通式(5)表示的化合物是 1, 4-二(苯基硫代)丁烷或 1, 6-二(苯基硫代)己烷。

7. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 所述喷墨记录纸包含基材和提供在基材上的油墨接收层, 所述油墨接收层包含组份(a)和(b)。

8. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 所述喷墨记录纸包含基材和提供在基材上的油墨接收层, 所述油墨接收层包含组份(b), 并将组份(a)施加至该油墨接收层的表面上。

9. 权利要求 7 的喷墨记录纸, 其中, 在油墨接收层的表面上形成经受铸塑处理的光泽层。

10. 权利要求 7 的喷墨记录纸, 其中, 涂布用于形成油墨接收层的涂布液之后, 使油墨接收层经受铸塑处理。

11. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 所述喷墨记录纸包含基材和光泽层。

12. 权利要求 1 的喷墨记录纸, 其中在液体油墨中使用的青色染料为酞菁染料。

13. 一种利用液体油墨形成记录图像的喷墨记录纸的制备方法, 该方法包括: 将包含列于权利要求 1 中的组份(a)和(b)的油墨接收层施加至基材上的步骤。

14. 权利要求 13 的方法, 另外还包括: 使油墨接收层经受铸塑处理。

15. 权利要求 13 的方法, 另外还包括: 在油墨接收层上形成光泽层。

16. 一种利用液体油墨形成记录图像的喷墨记录纸的制备方法, 该方法包括

如下步骤: 将包含列于权利要求 1 中的组份(b)的油墨接收层施加至基材上;
然后将列于权利要求 1 中的组份(a)施加至油墨接收层的表面上。

喷墨记录纸

技术领域

本发明涉及利用液体油墨如水基油墨形成记录图像用的喷墨记录纸，特别是涉及喷墨记录纸，所述记录纸在长期存放期间或之后不会发生颜色改变，而颜色改变是常规喷墨记录纸所发现的缺点；与此同时，还能够保证在其上形成的全色印刷图像的高密度以及优异油墨吸附性这样的优点。

背景技术

其中通过细小的喷嘴将水基油墨喷射至记录介质上而形成图像的喷墨记录系统在例如终端装置的打印机，传真机，用于打印帐簿和凭据用的绘图仪或装置中有着广泛的用途。这是因为例如，所述系统在记录操作期间只有很低的噪音；它容易进行彩色打印；它也能够进行高速记录；并且它与其它打印装置相比价格低廉。

另一方面，近年来打印机已迅速普及并且逐渐地要求它们能够在高速下给出更为精细且更为精确的图像。此外，近年来已开发出了数码相机。因此，要求记录介质具有更高的记录特性。更具体地说，希望开发出这样的记录介质，它不仅在吸墨性，记录密度，耐水性和存放能力方面是优异的，而且具有几乎可与在卤化银体系上形成的图像相比的图像质量和存放期。

为满足所述的要求，业已提出了许多纸页，每一种纸页均包含在其上提供油墨接收层的基材，所述接收层主要包含颜料和粘合剂。例如，业已报道了许多将涂层涂布至基材上的方法，如包含无定形二氧化硅和聚合物粘合剂的涂层(日本未审专利出版物(称之为 J.P.特开昭 55-51583, J.P.特开昭 57-157786 和 J.P.特开昭 62-158084);包含吸墨颜料如沸石的涂层(J.P.特开昭 56-144172);包含细碎硅酸和水溶性树脂的涂层(J.P.特开昭 56-148583);和包含多孔且阳离子的氧化铝水合物的涂层(J.P.特开昭 60-232990)。

此外，还提出了多种方法，所述方法包括：例如将阳离子聚合物(J.P.特开昭 56-84992, J.P.特开昭 60-49990 和 J.P.特开昭 61-125878);和碱性胶乳(J.P.特开昭 57-36692)掺入油墨接收层中，以便改善印刷字符的耐水性。

另外，还提出了多种方法，例如，所述方法包括将下述物质添加至油墨接

收层中：至少一种选自金属氧化物和金属氯化物、如钨酸磷，钼酸磷和氯化铬，和鞣酸(J.P.特开昭 57-87987)；抗氧剂、如位阻酚(J.P.特开昭 57-74192)；位阻胺(J.P.特开昭 61-146591)；UV 光吸收剂如二苯酮类，苯并三唑类和苯基水杨酸类(J.P.特开昭 57-74193, J.P.特开昭 57-87988, J.P.特开昭 63-222885)；硫脲类化合物(J.P.特开昭 61-163886)；特定的巯基化合物如 2-巯基苯并三唑和 2-巯基苯并咪唑(J.P.特开昭 61-177279)；和二硫代氨基甲酸盐，秋兰姆盐，硫代氰酸酯或硫代氰酸盐(J.P.KOKAI No.Hei 7-314882)。

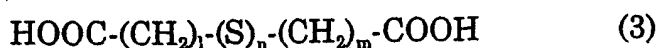
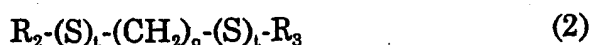
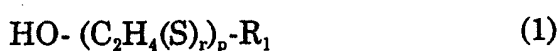
然而，根据这些工艺形成的全色喷墨记录图像在长期存放期间将产生颜色改变，特别是当酞菁染料用作青色油墨的染料时，由于图像将随着酞菁染料的褪色而发生颜色改变，因此，这些工艺仍然是不够的。

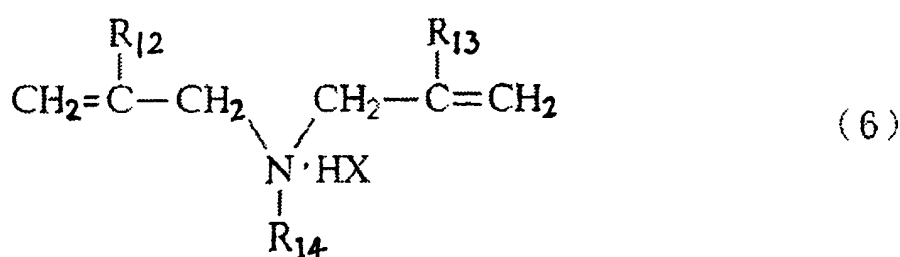
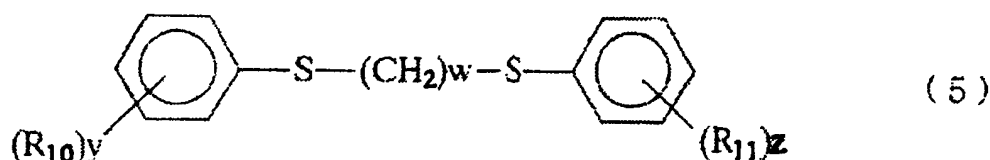
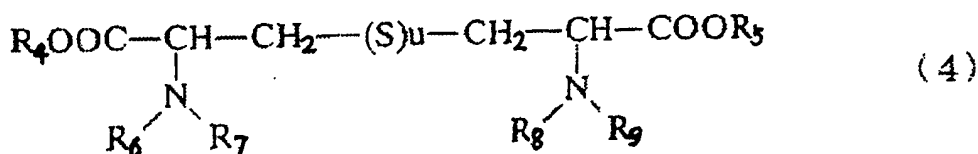
因此，本发明的目的在于提供一种喷墨记录纸，所述记录纸不会出现常规喷墨记录纸的缺陷，更具体地说，本发明提供一种喷墨记录纸，在长期存放期间和之后，甚至使纸页进行全色印刷操作时所述记录纸决不会发生褪色改变；特别是当将酞菁染料用作青色油墨的染料时，随着酞菁染料的褪色，对其进行观察时，记录纸所述的颜色改变也将明显减少。

本发明者对利用液体油墨如水基油墨形成记录图像的喷墨记录纸进行了各种研究，业已发现，当将分子中包含硫原子的特定化合物和二烯丙基胺类的化合物掺入记录纸中时，能够得到没有常规喷墨记录纸的缺陷的喷墨记录纸；更具体地说，在长期存放期间和之后，甚至使纸页进行全色印刷操作时，所得到的记录纸决不会出现任何颜色改变，特别是当将酞菁染料用作青色油墨的染料时，随着酞菁染料的褪色，当进行观察时，记录纸的所述的颜色改变也将明显减少；因此，完成了本发明。

发明内容

根据本发明，提供了一种利用液体油墨形成记录图像的喷墨记录纸，其中，所述记录纸包含：(a)至少一种选自由下列通式(1)-(5)表示的那些物质和下列通式(3)和(4)所表示的化合物的盐；和(b)至少一种选自由下列通式(6)表示的二烯丙基胺化合物的均聚物和通式(6)与可共聚的烯属不饱和化合物的共聚物。





式中 R_1 , R_2 和 R_3 各自表示 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 羟烷基或 C_1 - C_4 二羟烷基; R_4 和 R_5 各自表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基, R_6 - R_9 各自表示氢原子, C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基或苯甲酰基; R_{10} 和 R_{11} 各自表示 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基; R_{12} 和 R_{13} 各自表示氢原子或甲基; R_{14} 表示氢原子或 C_1 - C_4 烷基; HX 表示酸, 而 p 表示 1-3 的整数; q 表示 1-6 的整数; r, t, n 和 u 各自表示 1 或 2; l 和 m 各自表示 1-11 的整数; w 表示 1-6 的整数; y 和 z 各自表示 0 或 1-3 的整数。

具体实施方式

现在, 将参考下面的优选实施方案对本发明进行更为详细的描述。

由结构式(1)和(2)表示的化合物的具体例子包括: 2,2'-硫代二乙醇, 2,2'-二硫代二乙醇, 1,2-二(2-羟基乙硫基)乙烷, 1,2-二(2-羟乙基二硫代)乙烷, 2,2'-二(2-羟基乙硫基)二乙基硫化物, 2,2'-二(2-羟基乙硫基)二乙基二硫化物, 二(2-羟基乙硫基)甲烷, 二(2-羟乙基二硫代)甲烷, 1,3-二(2-羟基乙硫基)丙烷, 1,3-二(2-羟乙基二硫代)丙烷, 1,4-二(2-羟基乙硫基)丁烷, 1,4-二(2-羟乙基二硫代)丁烷, 1,6-二(2-羟基乙硫基)己烷, 1,6-二(2-羟乙基二硫代)己烷, 乙基硫代乙醇, 乙基二硫代乙醇, 正丙基硫代乙醇, 异丙基硫代乙醇, 异丙基二硫代乙醇, 正丁基硫代乙醇, 1-乙基硫代-1-(2-羟乙基硫)甲烷, 1-乙基硫代-2-(2-羟基乙硫基)乙烷, 1-乙基硫代-3-(2-羟基乙硫基)丙烷, 1-乙基硫代-4-(2-羟基乙硫基)丁烷, 1,1-二(2,3-二羟丙基硫代)甲烷, 1,2-二(2,3-二羟

丙基硫代)乙烷, 1, 3-二(2, 3-二羟丙基二硫代)丙烷, 1, 4-二(2, 3-二羟丙基硫代)丁烷, 1, 6-二(2, 3-二羟丙基硫代)己烷和 1-乙基硫代-2-(2, 3-二羟丙基硫代)乙烷。

在这些化合物中, 在此特别优选使用的是: 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷和 1, 4-二(2-羟基乙硫基)丁烷, 这是因为其高的颜色改变抑制作用和高的安全性所致。

由结构式(3)表示的化合物的具体例子为: 2, 2'-硫代二乙醇酸, 3, 3'-硫代二丙酸, 4, 4'-硫代二丁酸, 6, 6'-硫代二己酸, 8, 8'-硫代二辛酸, 10, 10'-硫代二癸酸, 12, 12'-硫代二月桂酸, 2, 2'-二硫代二乙醇酸, 3, 3'-二硫代二丙酸, 4, 4'-二硫代二丁酸, 6, 6'-二硫代二己酸, 8, 8'-二硫代二辛酸, 10, 10'-二硫代二癸酸和 12, 12'-二硫代二月桂酸。

在这些化合物中, 在此特别优选使用的是 3, 3'-硫代二丙酸和 3, 3'-二硫代二丙酸, 这是因为其高的颜色改变抑制作用和高的安全性所致。

由结构式(4)表示的化合物的具体例子为: 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸), 3, 3'-硫代二(2-氨基丙酸), 二甲基 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸酯), 二甲基 3, 3'-硫代二(2-氨基丙酸酯), 二乙基 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸酯), 二乙基 3, 3'-硫代二(2-氨基丙酸酯), 二异丙基 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸酯), 二正丁基 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸酯), 3, 3'-二硫代二(2-N-乙酰氨基丙酸), 3, 3'-硫代二(2-N-乙酰氨基丙酸), 二甲基 3, 3'-二硫代二(2-N-乙酰氨基丙酸酯), 二甲基 3, 3'-硫代二(2-N-乙酰氨基丙酸酯), 二甲基 3, 3'-二硫代二(2-N-苯甲酰基氨基丙酸酯)和二甲基 3, 3'-硫代二(2-N-苯甲酰基氨基丙酸酯)。

在此特别优选使用的是: 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸), 这是因为其高的颜色改变抑制作用和高的安全性所致。

由通式(5)表示的化合物的具体例子是: 1, 2-二(苯基硫代)乙烷, 1, 3-二(苯基硫代)丙烷, 1, 4-二(苯基硫代)丁烷, 1, 5-二(苯基硫代)戊烷, 1, 6-二(苯基硫代)己烷, 1, 2-二(4-甲基苯基硫代)乙烷, 1, 4-二(4-甲基苯基硫代)丁烷, 1, 6-二(4-甲基苯基硫代)己烷, 1-苯基硫代-2-(4-甲基苯基硫代)乙烷, 1-苯基硫代-4-(4-甲基苯基硫代)丁烷, 1-苯基硫代-6-(4-甲基苯基硫代)己烷, 1, 4-二(2-甲基苯基硫代)丁烷, 1, 4-二(3-甲基苯基硫代)丁烷, 1, 4-二

(3,4-二甲基苯基硫代)丁烷,1,4-二(2,3,4-三甲基苯基硫代)丁烷,1,4-二(4-乙基苯基硫代)丁烷,1,4-二(4-叔丁基苯基硫代)丁烷,1,2-二(4-甲氧基苯基硫代)乙烷,1,4-二(4-甲氧基苯基硫代)丁烷,1,6-二(4-甲氧基苯基硫代)己烷,1,4-二(4-异丙氧基苯基硫代)丁烷,1-苯基硫代-4-(4-甲氧基苯基硫代)丁烷和1-苯基硫代-4-(4-异丙氧基苯基硫代)丁烷。

这这方面,在此特别优选使用的是:1,4-二(苯基硫代)丁烷和1,6-二(苯基硫代)己烷,这是因为其高的颜色改变抑制作用所致。

作为由通式(3)或(4)表示的化合物的盐的抗衡部分的离子的例子包括:钠,钾,镁,钙和锌。

由前述通式(6)的HX表示的酸可以是无机酸或有机酸,其具体的例子包括:无机酸如盐酸,硫酸,硝酸,磷酸,焦磷酸和偏磷酸;和有机酸如甲酸,乙酸,丙酸,甲磺酸和对甲苯磺酸。在这些酸中,在此特别优选使用的是:盐酸和硫酸,这是因为其高的颜色改变抑制作用所致。在前述结构式中, R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 优选表示氢原子。

由通式(6)表示的二烯丙基胺化合物的均聚物和共聚物的例子是:聚(二烯丙基胺)盐酸盐,聚(二烯丙基胺)硫酸盐,聚(二烯丙基胺)磷酸盐,聚(二烯丙基胺)乙酸盐,聚(二烯丙基胺)丙酸盐,聚(二烯丙基胺)甲磺酸盐,聚(二烯丙基甲胺)盐酸盐,聚(二烯丙基甲胺)硫酸盐,聚(二烯丙基乙胺)盐酸盐,聚(二烯丙基乙胺)硫酸盐,聚(二烯丙基正丙胺)盐酸盐,聚(二烯丙基正丁胺)盐酸盐,聚(二-2-甲基烯丙基胺)盐酸盐,聚(二-2-甲基烯丙基胺)硫酸盐,二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基胺硫酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基胺磷酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基甲胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基甲胺硫酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基甲胺磷酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基乙胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物,二烯丙基胺盐酸盐-二氧化硫共聚物,二烯丙基胺硫酸盐-二氧化硫共聚物,二烯丙基甲胺盐酸盐-二氧化硫共聚物和二烯丙基乙胺盐酸盐-二氧化硫共聚物。在这些聚合物和共聚物中,在此优选使用的是分子量在10,000-200,000范围内的那些物质。

这些聚合物和共聚物保证了改善耐水性和颜色改变抑制作用的协同效应。

正如上面已指出的那样,全色喷墨记录图像在长期存放期间将发生颜色改变,特别是,当将酞菁染料用作青色油墨的染料时,随着染料的褪色,将观察

到明显的颜色改变。可能已认识到，这种颜色改变是由于带有酞菁骨架的青色染料通过存在于空气中的气体易于氧化所造成的，特别是，通过如臭氧这样的强氧化作用的气体。

尽管为什么由通式(1)-(5)表示的化合物和通式(3)和(4)的化合物的盐在抑制喷墨记录纸颜色改变方面是特别有效的原因尚未清楚地阐明，但应当认识到的是，由通式(1)-(5)表示的化合物和通式(3)和(4)的化合物的盐对于具有强氧化作用的气体如臭氧是十分敏感的，因此，它们在青色染料氧化之前即被氧化，因而，青色染料将得到保护而免于氧化。

此外，通过由通式(1)-(5)的化合物和通式(3)和(4)的盐的氧化而形成的化合物是无色的，因此，本发明喷墨记录纸的一个重量的特性在于：它不会出现例如其记录纸的任何返黄问题。

由前述通式(1)-(5)表示的化合物和通式(3)和(4)的盐在喷墨记录纸中的含量约为 $0.1\text{--}4\text{g/m}^2$ ，优选为 $0.2\text{--}2\text{g/m}^2$ 。这是因为如果其含量低于 0.1g/m^2 ，改善记录图像贮存期的预期作用可能会不充分，而如其含量超过 4g/m^2 ，可能会损害最终图像的质量。

由通式(6)表示的化合物的均聚物和共聚物，在喷墨记录纸中的含量，以每100重量份颜料计，通常从1-100重量份，优选从5-50重量份。这是因为如果其含量低于下限，最终的记录纸在改善贮存期的作用方面可能会不充分，并且将难于得到希望的改善作用，例如耐水性和印刷字符的密度。另一方面，如果所述含量超过上限，印刷字符的密度可能会降低并且图像可能会渗色。

作为制备包含由前述通式(1)-(5)表示的化合物和通式(3)和(4)的盐以及通式(6)的化合物的均聚物和共聚物的喷墨记录纸的方法，例如可以列出如下方法：(1)例如，在造纸过程中利用施胶压榨机，通过含特定化合物的涂布液对原纸进行涂布或浸渍的方法；(2)包括如下两个步骤的方法，利用涂布机，将形成油墨接收层的涂布液施加至基材上；然后干燥涂层以得到油墨接收层；其中所述涂布液通过混合油墨吸收颜料，粘合剂和特定的化合物而制得；所述基材如纸张(酸性纸，中性纸)，合成纸，颜料薄膜或无纺织物；(3)包括如下步骤的方法，将含特定化合物的涂布液施加至含颜料，粘合剂和特定聚合物的油墨接收层的表面上。

在这些方法中，在此优选使用的是：其中将前述特定化合物掺入油墨接收

层中的方法，这是因为该方法在抑制图像颜色改变方面具有很高的效率。

如果前述通式(1)-(5)表示的化合物和通式(3)和(4)的化合物的盐溶于水，那么，其水溶液掺入用于形成油墨接收层的涂布液中，或施加至油墨接收层上。另一方面，如果它们几乎不溶于水，那么，在搅拌粉碎机如球磨机，超微粉碎机，砂磨机或胶体磨中使之细粉碎，而将水用作分散介质。

在此可使用的喷墨记录纸基材的例子是：纸张(酸性纸，中性纸)合成纸，塑料薄膜，无纺织物，通过粘合剂而层合涂布纸或不含磨木浆的纸张的塑料薄膜，或纸与塑料薄膜的层压材料。所述塑料薄膜的例子是聚酯，聚丙烯和尼龙薄膜。

掺入油墨接收层中的颜料的例子是：沸石，沉淀碳酸钙，重质碳酸钙，碳酸镁，高岭土，滑石，硫酸钙，硫酸钡，氧化钛，氧化锌，硫化锌，碳酸锌，煅光白，硅酸铝，硅藻土，硅酸钙，硅酸镁，无定形二氧化硅，氢氧化铝，氧化铝，氧化铝水合物，硅铝酸盐，锌钡白和脲-甲醛树脂填料。这些颜料可以单独使用或以至少两种的混合物使用。

在此优选使用的是：无定形二氧化硅，氧化铝和氧化铝水合物，这是因为其优异的油墨吸收能力所致。

掺入油墨接收层中的颜料量以油墨接收层固体含量的总重量计，从约 20-90%重量，优选从 30-80%重量。在这方面，如果颜料量超过 90%重量，最终的油墨接收层可能具有降低的薄膜强度，而如果颜料量低于 20%重量，最终的油墨接收层可能具有降低的油墨吸收能力和记录后不充分的油墨干燥性能，因此，可能会损害图像质量。

此外，在本发明中，当溶于水中或在水中乳化时，通过离解，聚合物具有阳离子特性时，也可能同时将该聚合物用作阳离子聚合物组分。所述阳离子聚合物的例子是：聚(二烯丙基二甲基氯化铵)，二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酸酰胺共聚物，二烯丙基二甲基氯化铵-二氧化硫共聚物，聚(烯丙基胺)盐酸盐，烯丙基胺盐酸盐-二烯丙基胺盐酸盐共聚物，N-乙烯基丙烯酰胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物，二烷基胺-表氯醇加聚物，聚酰胺聚胺表氯醇聚合物，二氨基二酰胺-甲醛缩聚物，聚乙烯聚胺-二氨基二酰胺缩聚物，聚(乙烯亚胺)盐酸盐，聚(甲基)丙烯酰氧烷基二烷基胺盐酸盐，(甲基)丙烯酰氧烷基二烷基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物，聚(甲基)丙烯酰氧烷基三烷基氯化铵，(甲基)丙烯酰氧烷基

三烷基氯化铵-丙烯酰胺共聚物, 聚(甲基)丙烯酰胺烷基二烷基胺盐酸盐, (甲基)丙烯酰胺烷基二烷基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物, 聚(甲基)丙烯酰胺烷基三烷基氯化铵和(甲基)丙烯酰胺烷基三烷基氯化铵-丙烯酰胺共聚物。

另外, 油墨接收层还包含: 作为粘合剂的例如, 水性粘合剂, 如淀粉衍生物, 例如氧化淀粉和醚化淀粉; 纤维素衍生物如羧甲基纤维素和羟乙基纤维素; 酪蛋白, 明胶, 大豆蛋白, 完全(或部分)皂化的聚乙烯醇, 甲硅烷醇-改性的聚乙烯醇, 乙酰乙酰基-改性的聚乙烯醇, 苯乙烯-马来酸酐共聚物的盐, 苯乙烯-丁二烯类胶乳, 丙烯酸类胶乳, 聚酯聚氨基甲酸酯类胶乳和乙酸乙烯酯类胶乳; 或有机溶剂可溶的树脂, 如聚(甲基丙烯酸甲酯), 聚氨基甲酸酯树脂, 不饱和聚酯树脂, 氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 聚乙烯缩丁醛和醇酸树脂。这些粘合剂可以单独使用或以混合物的形式使用。

以每 100 重量份颜料计, 这些粘合剂的用量通常在约 1-200 重量份的范围内, 优选在约 10-100 重量份的范围内。

另外, 油墨接收层还可以包含适量的其它添加剂, 如颜料分散剂, 增稠剂, 交联剂, 流动性改善剂, 消泡剂, 泡沫抑制剂, 脱模剂, 发泡剂, 渗透剂, 着色染料, 着色颜料, 荧光增白剂, 防腐剂, 抗真菌剂和/或耐水性赋予剂。

通过利用涂布机构, 如刮涂机, 刮板式涂布机, 气刀涂布机, 凹涂机(gravure coater), 口模式涂布机或幕式淋涂机, 将形成油墨接收层的涂布液施加至基材的至少一个表面上, 然后对涂层进行干燥, 能够制得油墨接收层; 当在干燥之后测量时, 其涂布量从约 $2-30\text{g}/\text{m}^2$ 。这是因为, 如果涂布量低于 $2\text{g}/\text{m}^2$ 的话, 可能会损害最终图像的质量, 如果涂布量超过 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的话, 最终的记录纸可能具有降低的薄膜强度。

在形成油墨接收层之后, 例如, 利用超级压光机或光泽压光机, 可使喷墨记录纸在压力下通过辊隙, 从而将表面平滑度赋予该层, 以便例如使该层变得高度光泽。

另外, 可以将光泽层施加至前述油墨接收层上。该光泽层主要可以包含树脂。此外, 除树脂以外, 光泽层另外还可以包含颜料。优选的是, 在光泽度不受影响的情况下, 光泽层是多孔的或液体可渗透的, 以致使, 油墨可以迅速地通过该层或者油墨可以被该层吸收。为此, 希望将颜料掺入光泽层中, 或者选择这样的干燥条件, 以致使树脂不完全转换成薄膜并且光泽度不受影响。

用于光泽层中的颜料可以与上述油墨接收层中的颜料相同,但优选的是,例如:胶体二氧化硅,无定形二氧化硅,氧化铝,硅铝酸盐,沸石和合成蒙脱石,这是因为其优异的光泽度,透明度和油墨吸收能力所致。这些颜料包括在光泽层中的希望量从 10-80%重量。当根据 BET 公式测量时,颜料的比表面积越高,其油墨吸收能力就越高,因此,优选的是,其比表面积不低于 $150\text{g}/\text{m}^2$ 。颜料的平均粒径优选从 $0.01\text{-}5\mu\text{m}$,更优选从 $0.05\text{-}1\mu\text{m}$ 。作为颜料,如果使用二氧化硅细颗粒的话,其初级粒子的平均粒径不低于 3nm ,并且不大于 40nm ;其次级粒子的平均粒径不低于 10nm ,并且不大于 500nm ;最终产物特别是在光泽度和印刷密度方面将是优异的。如果光泽层包含颜料作为主要组份(10-80%重量),那么,最终产物在油墨吸收能力方面将是优异的。

在这种情况下,光泽层在油墨吸收能力和透明度方面均将是优异的。因此,如果将阳离子化合物掺入光泽层中的话,用于油墨的染料将有效地固着至光泽层中,并且由于与光泽层透明度的协同作用,产物在印刷密度方面将是十分优异的。用于形成光泽层的树脂的例子是水溶性树脂(例如,聚乙烯醇类,如聚乙烯醇,阳离子改性的聚乙烯醇和甲硅烷醇改性的聚乙烯醇;酪蛋白,大豆蛋白,合成蛋白,淀粉;和纤维素衍生物,如羟甲基纤维素和甲基纤维素);水分散性树脂,例如,共轭二烯聚合物类胶乳,如苯乙烯-丁二烯共聚物,苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物胶乳,乙烯基共聚物类胶乳,如苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物胶乳;含水丙烯酸树脂,含水聚氨基甲酸酯树脂和含水聚酯树脂,以及目前在涂布纸领域中使用的并且是已知的各种树脂(粘合剂)。用于形成光泽层的这些树脂可以单独使用或以至少两种的混合物使用。

在这方面,如果光泽层主要由树脂形成,那么,作为主要组份,特别优选的是,使用由带有烯属不饱和键的单体(下面称之为“烯属单体”)的聚合而得到的聚合物或共聚物(下面统称为“聚合物”)。另外也可以使用这些聚合物的取代的衍生物。此外,在此可以使用的也包括:在胶体二氧化硅存在下,通过前述烯属单体的聚合,从而在这些组份之间形成 Si-O-R (其中 R 表示聚合物部分)键,而制得的复合物;或者事先将对胶体二氧化硅活性的官能团如 SiOH 基团引入前述聚合物中,然后使该产物与胶体二氧化硅反应而得到的产物。如果使用这样的复合物,最终产物在光泽度和油墨吸收能力方面将是优异的。

此外,在另一实施方案中,如果使用铸塑法,最终产物从铸塑鼓上的脱模

能力将是优异的。所述复合物颗粒的粒径并没有任何特定的范围，但其粒径例如可以从约 20-200nm。

在其中光泽层通过使用加热镜面整饰鼓的铸塑法形成光泽层的实施方案中，前述聚合物的玻璃化转移温度优选不低于 40℃，更优选从 50-100℃。如果聚合物的玻璃化转移温度太低，在干燥期间的成膜速率将极高，并且将降低最终薄膜的表面孔隙度。这可能又将导致光泽层的油墨吸收速度的降低。此外，干燥温度是十分重要的因素。这是因为，如果干燥温度太高，在干燥步骤期间将过度地形成薄膜，最终产物的表面孔隙度将降低，并因此，使油墨吸收能力降低。另一方面如果干燥温度太低，最终产物具有降低其光泽度的趋势，并且其生产率也将降低。

用于形成光泽层的组合物可以适当地包含：通常在印刷用的涂布纸和喷墨记录纸领域中使用的各种辅助剂，用于控制白度，粘度，流动性；其例子有：颜料，消泡剂，着色剂，抗静电剂，防腐剂，分散剂，增稠剂和脱模剂。此外，可以将阳离子化合物如前述阳离子树脂掺入光泽层中，从而赋予油墨的染料以均匀固着至光泽层上的能力。当以固含量表达时，光泽层的涂布量从 0.2-30g/m²，优选从 1-20g/m²。

此外，通过例如施加光泽产生层并使该层进行铸塑处理或者直接使油墨接收层进行铸塑处理，可以得到具有更高表面光泽度的喷墨记录纸。这样的铸塑处理能够通过例如湿法，胶凝法和再湿法而进行。湿法包括：在光泽产生层仍然在湿态下，使光泽产生层对着加热镜面鼓表面进行压榨的步骤，从而得到高度光泽的整饰，其中所述光泽产生层可以是施加至原纸上的喷墨记录层。胶凝法包括如下步骤：在光泽产生层仍然在湿态下，使光泽产生层与含胶凝剂的浴接触，然后在胶凝条件下使光泽产生层对着加热的鼓表面进行压榨，从而得到高度光泽的整饰，其中所述光泽产生层可以是施加至原纸上的喷墨记录层。再湿法包括如下步骤：在对光泽产生层干燥之后，在湿态下，再次使该层与湿润液接触，然后光泽产生层对着加热的鼓表面进行压榨，从而得到高度光泽的整饰，其中所述光泽产生层可以是施加至原纸上的喷墨记录层。

将保护层施加至基材的背面和/或在基材和油墨接收层之间形成中间层，这将是理所当然的事。更具体地说，在本发明中，可以使用喷墨纸张生产领域中已知的许多工艺。

用于记录或印刷图像的术语“液体油墨”指的是：包含着色剂，液体介质和其它添加剂的记录液。在这方面，液体油墨包括水基油墨，以及油基油墨。

用于水基油墨的着色剂的例子是各种水溶性染料，如直接染料，酸性染料和活性染料。此外，用于水基油墨的所述液体介质的例子包括水或水和水溶性有机溶剂的混合物。水溶性有机溶剂的具体例子是一元醇，如乙醇和异丙醇；多元醇，如乙二醇，二甘醇，聚乙二醇和甘油；以及多元醇的低级烷基醚，如三甘醇一甲基醚，和三甘醇一乙基醚。

另外，本发明的油墨还可以包含其它添加剂，如 pH 调节剂，螯合剂，抗真菌剂，粘度改性剂，表面张力改性剂，表面活性剂和防锈剂。

下面将参考下述的工作实施例，对本发明进行更详细的描述，但本发明并不局限于这些工作实施例。在下列实施例中，除非另有说明，术语“份数”和“%”分别表示“重量份”和“%重量”。

实施例 I-1

[形成油墨接收层的涂布液 A 的制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液 A，所述涂布液包含 100 份合成的无定形二氧化硅(商品名:Fine Seal X60, 得自 Toluyama Co., Ltd.), 250 份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇 10% 的水溶液(商品名:R1130, 得自 Kuraray Co., Ltd.), 75 份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物 40% 的水溶液(商品名:Sumirez Resin 1001, 得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 200 份 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷 5% 的水溶液和少量消泡剂和分散剂以及水;该涂布液的固含量为 15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒，将上面制得的涂布液 A 施加至定量为 65g/m^2 、不含磨木浆的纸张上，涂布量以固含量表示为 12g/m^2 ，然后进行干燥以形成油墨接收层。然后，利用超级压光机对该层进行处理，从而形成喷墨记录纸。

实施例 I-2 至 I-10

重复实施例 I-1 中使用的相同步骤，所不同的是，将下列化合物替代实施例 I-1 中使用的 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷，从而形成各个相应的喷墨记录纸。

实施例 I-2: 1, 4-二(2-羟基乙硫基)丁烷

实施例 I-3: 2, 2'-硫代二乙醇

实施例 I-4: 2, 2'-二硫代二乙醇

实施例 I-5: 二(2-羟基乙硫基) 甲烷

实施例 I-6: 1, 6-二(2-羟基乙硫基) 己烷

实施例 I-7: 乙基硫代乙醇

实施例 I-8: 异丙基硫代乙醇

实施例 I-9: 1-乙基硫代-2-(2-羟基乙硫基) 乙烷

实施例 I-10: 1, 2-二(2, 3-二羟丙基硫代) 乙烷

实施例 I-11 和 I-12

重复实施例 I-1 中使用的相同步骤, 所不同的是, 将下列化合物替代实施例 I-1 中使用的二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物(商品名: Sumirez Resin 1001, 得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 从而形成各个相应的喷墨记录纸。

实施例 I-11: 二烯丙基胺盐酸盐-二氧化硫共聚物(商品名: PAS-92, 得自 Nitto Boseki Co., Ltd.)

实施例 I-12: 聚(二烯丙基甲胺) 盐酸盐(PAS-M-1, 得自 Nitto Boseki Co., Ltd.)

实施例 I-13

[用于形成油墨接收层的涂布液 B 的制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液 B, 所述涂布液包含 100 份合成的无定形二氧化硅(商品名: Fine Seal X60, 得自 Toluyama Co., Ltd.), 250 份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇 10% 的水溶液(商品名: R1130, 得自 Kuraray Co., Ltd.), 75 份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物 40% 的水溶液(商品名: Sumirez Resin 1001, 得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 和少量消泡剂和分散剂以及水; 该涂布液的固含量为 15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 将上面制得的涂布液 B 施加至定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上, 涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$, 然后进行干燥以形成油墨接收层。然后, 利用绕线棒, 将 1, 2-二(2-羟基乙硫基) 乙烷 5% 的水溶液施加至该层上, 涂布量以固含量表示为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$, 然后进行干燥。接着, 利用超级压光机对该层进行处理, 从而形成喷墨记录纸。

实施例 I-14

[用于形成光泽产生层的涂布液 C 的制备]

制备用于形成光泽产生层的涂布液 C, 所述涂布液包含 100 份苯乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物(玻璃化转移温度为 75℃)和胶体二氧化硅的复合物(共聚物与胶体二氧化硅的重量比为 40:60), 5 份作为增稠-分散剂的烷基乙烯基醚和马来酸衍生物的共聚物和 3 份作为脱模剂的卵磷脂; 该涂布液的固含量为 30%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 借助施加实施例 I-1 中制得的涂布液 A, 然后进行干燥, 而在定量为 65g/m²、不含磨木浆的纸张上形成油墨接收层, 涂布量以固含量表示为 12g/m²。在上面制得的涂布液 C 施加至该油墨接收层上后, 紧接着将该层对着其表面温度设置在 85℃ 的镜面整饰鼓进行压榨, 然后, 进行干燥并从该鼓上剥离, 从而得到在其上备有光泽层的光泽型喷墨记录纸。在这方面, 在固含量表示, 光泽层的涂布量为 8g/m²。

实施例 I-15

[用于形成光泽产生层的涂布液 D 的制备]

制备用于形成光泽产生层的涂布液 D, 所述涂布液包含 100 份苯乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物(玻璃化转移温度为 75℃)和胶体二氧化硅的复合物(共聚物与胶体二氧化硅的重量比为 40:60), 10 份 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷, 5 份作为增稠-分散剂的烷基乙烯基醚和马来酸衍生物的共聚物和 3 份作为脱模剂的卵磷脂; 该涂布液的固含量为 30%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 借助施加实施例 I-1 中制得的涂布液 A, 然后进行干燥, 而在定量为 65g/m²、不含磨木浆的纸张上形成油墨接收层, 涂布量以固含量表示为 12g/m²。在上面制得的涂布液施加至该油墨接收层上后, 紧接着将该层对着其表面温度设置在 85℃ 的镜面整饰鼓进行压榨以便进行干燥, 并从该鼓上剥离, 从而得到在其上备有光泽层的光泽型喷墨记录纸。在这方面, 在固含量表示, 光泽层的涂布量为 8g/m²。

对比例 I-1

除了根本不用 1, 2-二(2-羟基乙硫基)乙烷以外, 重复实施例 I-1 中使用的相同步骤, 从而得到喷墨记录纸。

对比例 I-2

重复实施例 I-1 中使用的相同步骤,从而得到喷墨记录纸;所不同的是,利用由下列方法制得的 50 份 3,3'-硫代二丙酸二月桂酯 20%的分散剂替代实施例 I-1 中使用的 200 份 1,2-二(2-羟基乙硫基)乙烷 5%的水溶液。

[含 3,3'-硫代二丙酸二月桂酯的分散体的制备]

借助在砂磨机中对组合物进行粉碎,直至其平均粒径降至 0.5 μ m 为止而制得分散体,所述组合物包含:100 份 3,3'-硫代二丙酸二月桂酯,5 份磺酸酯基改性的聚乙烯醇(商品名:Goselane L-3266,得自 Nippon Synthetic Chemical Industry, Co., Ltd.)和少量表面活性剂和消泡剂以及水,并且其固含量为 20%。

对比例 I-3

重复对比例 I-2 中使用的相同的步骤,从而得到喷墨记录纸,所不同的是,用 2,6-二叔丁基-对-甲酚替代对比例 I-2 中使用的 3,3'-硫代二丙酸二月桂酯。

对比例 I-4

重复实施例 I-1 中使用的相同的步骤,从而得到喷墨记录纸,所不同的是,用聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(商品名:Unisense CP-103,得自 Senka Co., Ltd.)替代实施例 I-1 中使用的二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物(商品名:Sumirez Resin 1001,得自 Sumitomo Chemical Co.,Ltd.)。

对比例 I-5

重复实施例 I-1 中使用的相同的步骤,从而得到喷墨记录纸,所不同的是,用多亚乙基多胺-二氰基二酰胺缩聚物(商品名:Neofix RP-70,得自 Nikka Chemical Co., Ltd.)替代实施例 I-1 中使用的二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物(商品名:Sumirez Resin 1001,得自 Sumitomo Chemical Co.,Ltd.)。

对比例 I-6

除了根本不用 1,2-二(2-羟基乙硫基)乙烷以外,重复实施例 I-14 中使用的相同的步骤,从而得到喷墨记录纸。

利用混合青色,品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨,在实体印刷中,使用前述实施例和对比例中制得的喷墨记录纸;另外还利用 Epson 喷墨打印机 PM-800C,在印刷 ISO-400 图像中使用(“高精度且精细色彩数字标准图像数据:ISO/JIS-SCID”,第 13 页,图像种类:肖像,由 Foundation

出版:Nippon Kikaku Kyokai), 然后, 根据下列方法对这些纸张进行评估。将如此得到的结果列于下表 1 中。在这方面, 在 PM-800C 中, 将酞菁染料用作青色染料。

[印刷物的密度]

利用 Macbeth's Densitometer (RD-914, 得自 Macbeth 公司), 测量利用混合青色, 品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨印刷的实体部分的密度。

[图像质量]

利用肉眼观察 ISO-400 图像, 以便评估其质量。

(评估标准)

◎: 十分优异; ○: 优异; ×: 次的

[耐臭氧性]

就耐臭氧性对这些记录纸进行检查, 所述耐臭氧性被认为与长期贮存能力具有很强的联系。利用混合青色, 品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨, 在这些记录纸上形成实体印刷部分和 ISO-400 图像, 然后将其放置在臭氧浓度为 10ppm 的容器中为时 12 小时。在实体印刷部分的情况下, 在前述试验后测量 Macbeth's 密度, 从而根据下列公式计算出保留图像的比率。另一方面, 就颜色改变程度, 利用肉眼观察 ISO-400 图像, 所述颜色改变程度根据下列评估标准进行排名:

保留图像的比率(%) = [(在处理后的密度)/(处理前观察的密度)] × 100

(评估标准)

◎: 观察不到任何颜色改变和褪色。

○: 观察到轻度的颜色改变和褪色, 但图像实际上是可能接受的。

×: 观察到严重的颜色改变和褪色并且图像实际上是不可能接受的。

表 1

实施例 序号	印刷密度		图像 质量	抗臭氧性		
	黑色	青色		黑色图像保留比率(%)	青色图像保留比率(%)	图像
I-1	1.77	1.56	○	85.3	88.5	○
I-2	1.74	1.53	○	84.5	87.5	○
I-3	1.72	1.50	○	76.5	77.4	○
I-4	1.70	1.48	○	77.6	79.5	○
I-5	1.73	1.51	○	76.8	78.8	○
I-6	1.73	1.50	○	76.8	79.7	○
I-7	1.71	1.52	○	76.8	77.7	○
I-8	1.70	1.51	○	76.1	77.2	○
I-9	1.73	1.52	○	78.5	79.2	○
I-10	1.71	1.52	○	77.8	78.9	○
I-11	1.73	1.51	○	84.2	87.3	○
I-12	1.72	1.50	○	80.5	82.7	○
I-13	1.75	1.53	○	85.5	88.9	○
I-14	1.85	1.64	○	84.7	87.4	○
I-15	1.84	1.62	○	86.8	89.6	○
I-1*	1.65	1.45	○	57.5	66.4	×
I-2*	1.46	1.25	×	58.6	66.8	×
I-3*	1.52	1.31	×	56.8	64.5	×
I-4*	1.75	1.54	○	53.2	60.5	×
I-5*	1.56	1.33	○	59.8	68.3	×
I-6*	1.80	1.59	○	56.8	65.6	○

*:对比例

正如由表 1 所列数据可以看出的那样,根据本发明的喷墨记录纸能够保证印刷图像的高密度,能够提供高质量的图像,甚至当暴露至臭氧气体中时仅显示出印刷图像轻度的颜色改变和褪色,而且长期贮存性是优异的。

实施例 II-1

[形成油墨接收层的涂布液 A 制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液A,所述涂布液包含100份合成的无定形二氧化硅(商品名:Fineseal X60,得自Toluyama Co.,Ltd.),25份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇(商品名:R1130,得自Kuraray Co.,Ltd.),30份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物(商品名:Sumirez Resin 1001,得自Sumitomo Chemical Co.,Ltd.),100份3,3'-硫代二丙酸二钠10%的水溶液和少量消泡剂和分散剂以及水;该涂布液的固含量为15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒,将上面制得的涂布液A施加至定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上,涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$,然后进行干燥以形成油墨接收层。然后,利用超级压光机对如此形成的喷墨记录纸进行处理,从而形成喷墨记录纸。

实施例 II-2 至 II-8

重复实施例 II-1 中使用的相同步骤,所不同的是,将下列化合物替代实施例 II-1 中使用的3,3'-硫代二丙酸二钠,从而得到各相应的喷墨记录纸。

实施例 II-2:3,3'-二硫代二丙酸二钠

实施例 II-3:2,2'-硫代二羧乙酸二钠

实施例 II-4:4,4'-硫代二丁酸二钠

实施例 II-5:6,6'-硫代二己酸二钠

实施例 II-6:3,3'-硫代二丙酸二铵

实施例 II-7:3,3'-硫代二丙酸钙

实施例 II-8:3,3'-硫代二丙酸镁

实施例 II-9

重复实施例 II-1 中使用的相同步骤,所不同的是,将下列方法制备的50份3,3'-硫代二丙酸20%的分散剂替代100份3,3'-硫代二丙酸二钠10%的水溶液,从而形成喷墨记录纸。

[3,3'-硫代二丙酸分散体的制备]

利用砂磨机,对组合物进行粉碎,直至其平均粒径降至 $0.5\mu\text{m}$ 为止而制得分散体,所述组合物包含:100份3,3'-硫代二丙酸,5份磺酸酯基改性的聚乙烯醇(商品名:Goselane L-3266,得自Nippon Synthetic Chemical Industry, Co., Ltd.),少量表面活性剂和消泡剂以及水,并且其固含量为20%。

实施例 II-10 和 II-11

重复实施例 II-9 中使用的相同步骤, 所不同的是将下列化合物替代实施例 II-9 中使用的 3, 3'-硫代二丙酸, 从而形成各个相应的喷墨记录纸。

实施例 II-10: 3, 3'-硫代二丙酸锌

实施例 II-11: 3, 3'-二硫代二丙酸

实施例 II-12

[形成油墨接收层的涂布液 B 制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液 B, 所述涂布液包含 100 份合成的无定形二氧化硅(商品名: Finesseal X60, 得自 Toluyama Co., Ltd.), 25 份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇(商品名: R1130, 得自 Kuraray Co., Ltd.), 30 份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酸酰胺共聚物(商品名: Sumirez Resin 1001, 得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 和少量消泡剂和分散剂以及水; 该涂布液的固含量为 15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 将上面制得的涂布液 B 施加至定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上, 涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$, 然后进行干燥以形成油墨接收层。然后, 利用绕线棒, 将 3, 3'-硫代二丙酸二钠 5% 的水溶液施加至该油墨接收层上, 其涂布量以固体计为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$, 然后进行干燥, 并利用超级压光机对该层进行处理, 从而形成喷墨记录纸。

实施例 II-13

重复实施例 II-12 中使用的相同步骤, 所不同的是, 将 3, 3'-二硫代二丙酸二钠替代实施例 II-12 中使用的 3, 3'-硫代二丙酸二钠, 从而形成喷墨记录纸。

对比例 II-1

除根本不使用 3, 3'-硫代二丙酸二钠以外, 重复实施例 II-1 中使用的相同步骤, 从而形成喷墨记录纸。

对比例 II-2 和 II-3

重复实施例 II-9 中使用的相同步骤, 所不同的是, 用下列化合物替代 100 份 3, 3'-硫代二丙酸, 从而形成各相应的喷墨记录纸。

对比例 II-2: 100 份 3, 3'-硫代二丙酸二月桂酯

对比例 II-3: 100 份 2, 6-二叔丁基对甲酚

利用混合青色, 品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨,

在实体印刷中, 使用前述实施例和对比例中制得的喷墨记录纸; 另外还利用 Epson 喷墨打印机 PM-800C, 在印刷 ISO-400 图像中使用(“高精度且精细色彩数字标准图像数据: ISO/JIS-SCID”, 第 13 页, 图像种类: 肖像, 由 Foundation 出版: Nippon Kikaku Kyokai), 然后, 用与实施例 I-1 中使用的相同方法, 这些纸张进行评估。将如此得到的结果列于下表 2 中。在这方面, 在 PM-800C 中, 将酞菁染料用作青色染料。

表 2

实施例 序号	印刷密度		图像 质量	抗臭氧性		
	黑色	青色		黑色图像保留比率 (%)	青色图像保留比率(%)	图像
II-1	1.75	1.55	○	82.0	85.4	○
II-2	1.73	1.51	○	84.3	87.2	○
II-3	1.71	1.49	○	77.5	79.8	○
II-4	1.68	1.46	○	73.6	77.3	○
II-5	1.65	1.45	○	72.5	76.4	○
II-6	1.75	1.51	○	83.2	86.5	○
II-7	1.66	1.47	○	81.2	83.5	○
II-8	1.65	1.45	○	82.2	84.7	○
II-9	1.69	1.51	○	82.5	86.2	○
II-10	1.65	1.45	○	81.6	84.6	○
II-11	1.67	1.50	○	83.6	86.2	○
II-12	1.73	1.52	○	82.6	85.7	○
II-13	1.71	1.51	○	84.7	86.5	○
II-1*	1.65	1.45	○	57.5	66.4	×
II-2*	1.46	1.25	×	58.6	66.8	×
II-3*	1.52	1.31	×	56.8	64.5	×

*: 对比例

正如由表 2 所列数据可以看出的那样, 根据本发明的喷墨记录纸能够保证印刷图像的高密度, 能够提供高质量的图像, 甚至当暴露至臭氧气体中时仅显示出印刷图像轻度的颜色改变和褪色, 而且长期贮存性是优异的。

实施例 III-1

[3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸)分散体的制备]

利用砂磨机,对组合物进行粉碎,直至其平均粒径降至 $0.5\mu\text{m}$ 为止而制得分散体,所述组合物包含:100份3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸),5份磺酸酯基改性的聚乙烯醇(商品名:Goselane L-3266,得自Nippon Synthetic Chemical Industry, Co., Ltd.),少量表面活性剂和消泡剂以及水,并且其固含量为20%。

[形成油墨接收层的涂布液的制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液,所述涂布液包含100份合成的无定形二氧化硅(商品名:Finesseal X60,得自Toluyama Co., Ltd.),250份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇10%的水溶液(商品名:R1130,得自Kuraray Co., Ltd.),75份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物40%的水溶液(商品名:Sumirez Resin 1001,得自Sumitomo Chemical Co., Ltd.),含50份3, 3'-二硫代二(氨基丙酸)的20%的分散体和少量消泡剂和分散剂以及水;该涂布液的固含量为15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒,将上面制得的涂布液施加至定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上,涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$,然后进行干燥以形成油墨接收层。然后,利用超级压光机对如此形成的油墨接收层进行处理,从而形成喷墨记录纸。

实施例 III-2 至 III-5

重复实施例 III-1 中使用的相同步骤,从而形成各个相应的喷墨记录纸,所不同的是,将下列化合物替代实施例 III-1 中使用的3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸)。

实施例 III-2: 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸)二盐酸盐

实施例 III-3: 3, 3'-硫代二(2-氨基丙酸)

实施例 III-4: 3, 3'-二硫代二(2-氨基丙酸)二甲酯

实施例 III-5: 3, 3'-二硫代二(2-N-乙酰氨基丙酸)

实施例 III-6

[用于形成光泽产生层的涂布液的制备]

制备用于形成光泽产生层的涂布液,所述涂布液包含100份苯乙烯-丙烯酸2-乙基己酯共聚物(玻璃化转变温度为 75°C)和胶体二氧化硅的复合物(共聚物与胶体二氧化硅的重量比为40:60),5份作为增稠-分散剂的烷基乙烯基醚和马来酸衍

生物的共聚物和3份作为脱模剂的卵磷脂;该涂布液的固含量为30%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒,借助施加实施例 III-1 中制得的用于形成油墨接收层的涂布液,然后进行干燥,而在定量为 65g/m^2 、不含磨木浆的纸张上形成油墨接收层,涂布量以固含量表示为 12g/m^2 。在上面制得的用于形成光泽产生层的涂布液后施加至该油墨接收层上,紧接着将该层对着其表面温度设置在 85°C 的镜面整饰鼓进行压榨,然后,进行干燥并从该鼓上剥离,从而得到在其上备有光泽层的光泽型喷墨记录纸。在这方面,在固含量表示,光泽层的涂布量为 8g/m^2 。

对比例 III-1

除了根本不用 3,3'-二硫代二(2-氨基丙酸)以外,重复实施例 III-1 中使用的相同步骤,从而得到喷墨记录纸。

对比例 III-2

重复实施例 III-1 中使用的相同步骤,从而得到喷墨记录纸;所不同的是,用 3,3'-硫代二丙酸二月桂酯替代实施例 III-1 中使用的 3,3'-二硫代二(2-氨基丙酸)。

对比例 III-3

重复实施例 III-1 中使用的相同步骤,从而得到喷墨记录纸;所不同的是,用 2,6-二叔丁基对甲酚替代实施例 III-1 中使用的 3,3'-二硫代二(2-氨基丙酸)。

对比例 III-4

除了根本不用 3,3'-二硫代二(2-氨基丙酸)以外,重复实施例 III-6 中使用的相同步骤,从而得到喷墨记录纸。

利用混合青色,品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨,在实体印刷中,使用前述实施例和对比例中制得的喷墨记录纸;另外还利用 Epson 喷墨打印机 PM-800C,在印刷 ISO-400 图像中使用(“高精度且精细色彩数字标准图像数据:ISO/JIS-SCID”,第 13 页,图像种类:肖像,由 Foundation 出版:Nippon Kikaku Kyokai),然后,根据与实施例 I-1 中使用的相同方法对这些纸张进行评估。将如此得到的结果列于下表 3 中。在这方面,在 PM-800C 中,将酞菁染料用作青色染料。

表 3

实施例 序号	印刷密度		图像 质量	抗臭氧性		
	黑色	青色		黑色图像保留比率 (%)	青色图像保留比率(%)	图像质量
III-2	1.68	1.52	○	82.6	86.7	○
III-2	1.65	1.48	○	82.4	86.4	○
III-3	1.66	1.50	○	73.4	76.4	○
III-4	1.67	1.52	○	74.5	78.3	○
III-5	1.65	1.49	○	74.1	77.9	○
III-6	1.83	1.62	●	82.8	87.1	●
III-1*	1.65	1.45	○	57.5	66.4	×
III-2*	1.46	1.25	×	58.6	66.8	×
III-3*	1.52	1.31	×	56.8	64.5	×
III-4*	1.77	1.56	○	56.8	60.5	×

*：对比例

正如由表 3 所列数据可以看出的那样,根据本发明的喷墨记录纸能够保证印刷图像的高密度,能够提供高质量的图像,甚至当暴露至臭氧气体中时仅显示出印刷图像轻度的颜色改变和褪色,而且长期贮存性是优异的。

实施例 IV-1

[1,4-二(苯基硫代)丁烷分散体的制备]

利用砂磨机,对组合物进行粉碎,直至其平均粒径降至 $0.5\mu\text{m}$ 为止而制得分散体,所述组合物包含:100 份 1,4-二(苯基硫代)丁烷分散体,5 份磺酸酯基改性的聚乙烯醇(商品名:Goselane L-3266,得自 Nippon Synthetic Chemical Industry, Co., Ltd.)和少量表面活性剂和消泡剂以及水,并且其固含量为 20%。

[用于形成油墨接收层的涂布液的制备]

制备用于制备油墨接收层的涂布液,所述涂布液包含 100 份合成的无定形二氧化硅(商品名:Fine Seal X60,得自 Toluyama Co., Ltd.),250 份甲硅烷醇改性的聚乙烯醇 10%的水溶液(商品名:R1130,得自 Kuraray Co., Ltd.),75 份二烯丙基胺盐酸盐-丙烯酰胺共聚物 40%的水溶液(商品名:Sumirez Resin

1001, 得自 Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 50 份含 1,4-二(苯基硫代)丁烷 20%的分散体和少量消泡剂和分散剂以及水;该涂布液的固含量为 15%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 将上面制得的涂布液施加至定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上, 涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$, 然后进行干燥以形成油墨接收层。然后, 利用超级压光机对喷墨记录纸进行处理, 从而形成喷墨记录纸。

实施例 IV-2 至 IV-5

重复实施例 IV-1 中使用的相同步骤, 从而形成各个相应的喷墨记录纸, 所不同的是, 将下列化合物替代实施例 IV-1 中使用的 1,4-二(苯基硫代)丁烷。

实施例 IV-2: 1,6-二(苯基硫代)己烷

实施例 IV-3: 1,4-二(4-甲基苯基硫代)丁烷

实施例 IV-4: 1,2-二(苯基硫代)乙烷

实施例 IV-5

[用于形成光泽产生层的涂布液的制备]

制备用于形成光泽产生层的涂布液, 所述涂布液包含 100 份苯乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯共聚物(玻璃化转变温度为 75°C)和胶体二氧化硅的复合物(共聚物与胶体二氧化硅的重量比为 40:60), 5 份作为增稠-分散剂的烷基乙烯基醚和马来酸衍生物的共聚物和 3 份作为脱模剂的卵磷脂;该涂布液的固含量为 30%。

[喷墨记录纸的制备]

利用绕线棒, 借助施加实施例 IV-1 中制得的涂布液, 然后进行干燥, 而在定量为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 、不含磨木浆的纸张上形成油墨接收层, 涂布量以固含量表示为 $12\text{g}/\text{m}^2$ 。在上面制得的用于形成光泽产生层的涂布液施加至该油墨接收层上之后, 紧接着使该层对着其表面温度设置在 85°C 的镜面整饰鼓进行压榨, 以便进行干燥并从该鼓上剥离, 从而得到在其上备有光泽层的光泽型喷墨记录纸。在这方面, 在固含量表示, 光泽层的涂布量为 $8\text{g}/\text{m}^2$ 。

对比例 IV-1

除了根本不用 1,4-二(苯基硫代)丁烷以外, 重复实施例 IV-1 中使用的相同步骤, 从而得到喷墨记录纸。

对比例 IV-2

重复实施例 IV-1 中使用的相同步骤, 从而形成喷墨记录纸, 所不同的是, 用 3, 3'-硫代二丙酸二月桂酯用替代实施例 IV-1 中使用的 1, 4-二(苯基硫代)丁烷。

对比例 IV-3

重复实施例 IV-1 中使用的相同步骤, 从而形成喷墨记录纸, 所不同的是, 用 2, 6-二叔丁基对甲酚用替代实施例 IV-1 中使用的 1, 4-二(苯基硫代)丁烷。

对比例 IV-4

除了根本不用 1, 4-二(苯基硫代)丁烷以外, 重复实施例 IV-5 中使用的相同步骤, 从而得到喷墨记录纸。

利用混合青色, 品红和黄色染料得到的混合的黑色油墨和利用青色油墨, 在实体印刷中, 使用前述实施例和对比例中制得的喷墨记录纸; 另外还利用 Epson 喷墨打印机 PM-800C, 在印刷 ISO-400 图像中使用(“高精度且精细色彩数字标准图像数据:ISO/JIS-SCID”, 第 13 页, 图像种类:肖像, 由 Foundation 出版:Nippon Kikaku Kyokai), 然后, 根据与实施例 I 中使用的相同的方法对这些纸张进行评估。将如此得到的结果列于下表 4 中。在这方面, 在 PM-800C 中, 将酞菁染料用作青色染料。

表 4

实施例 序号	印刷密度		抗臭氧性		
	黑色	青色	黑色图像保留比率(%)	青色图像保留比率(%)	图像质量
IV-1	1.69	1.54	81.5	84.6	○
IV-2	1.68	1.53	81.1	84.2	○
IV-3	1.65	1.50	75.7	78.4	○
IV-4	1.63	1.51	73.5	76.7	○
IV-5	1.83	1.62	82.1	85.3	○
IV-1*	1.65	1.47	57.5	66.5	×
IV-2*	1.48	1.27	58.5	66.9	×
IV-3*	1.53	1.32	56.8	64.5	×
IV-4*	1.77	1.56	56.5	65.3	×

*: 对比例

正如由表 4 所列数据可以看出的那样, 根据本发明的喷墨记录纸能够保证

印刷图像的高密度,甚至当暴露至臭氧气体中时仅显示出印刷图像轻度的颜色改变和褪色,而且长期贮存性是优异的。