

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D193/00

B41M 5/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97110735.1

[45]授权公告日 2002 年 8 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1088733C

[22]申请日 1997.4.16

[21]申请号 97110735.1

[30]优先权

[32]1996.4.16 [33]JP [31]094058/96

[32]1997.2.24 [33]JP [31]039048/97

[32]1997.3.31 [33]JP [31]080194/97

[73]专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 野口弘道 日隈昌彦 佐藤裕子

审查员 李 旭

[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 陈季壮

权利要求书 7 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 涂料组合物和使用它的印刷介质和成像
方法

[57]摘要

公开了一种涂料组合物,包括交联树脂的细颗粒,其平均粒径为 0.1-100 μ m 且吸水率至多 25 倍(体积),和一种粘合剂树脂;以及一种印刷介质,包括基材和其上的油墨接收层,其中油墨接收层含有上述阳离子细颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种涂料组合物,包括平均粒径为 $0.1-100\mu\text{m}$ 且吸水率至多 25 倍 (体积) 的交联树脂的阳离子细颗粒,和一种粘合剂树脂,其中细颗粒是多孔的。

2.按照权利要求 1 的涂料组合物,其中树脂细颗粒的平均粒径为 $0.1-30\mu\text{m}$ 。

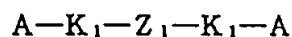
3.按照权利要求 1 的涂料组合物,其中树脂细颗粒的吸水率是至多 10 倍 (体积)。

4.按照权利要求 1 的涂料组合物,其中树脂细颗粒是一种通过聚合数量为 $10\text{mol}\%-100\text{mol}\%$ 的含阳离子基的丙烯酸单体得到的物质。

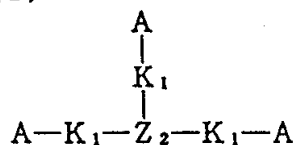
5.按照权利要求 1 的涂料组合物,其中树脂细颗粒是一种通过使用在其分子中有至少一个阳离子基和至少两个可聚合基团的多官能阳离子化合物制得的物质。

6.按照权利要求 5 的涂料组合物,其中多官能阳离子化合物是下列通式表示的阳离子聚丙烯酰化合物的任何一种:

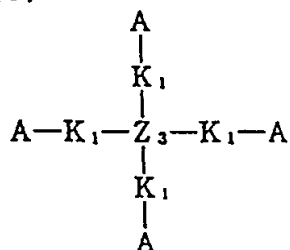
(1)



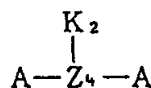
(2)

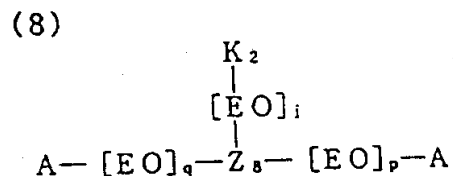
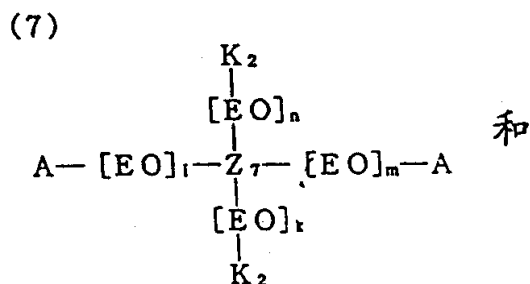
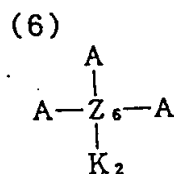
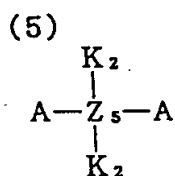


(3)

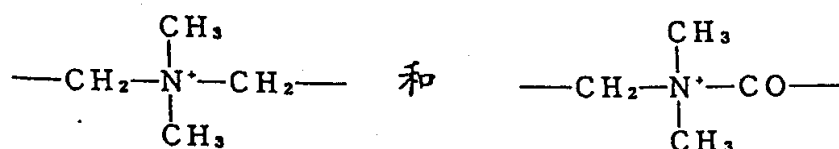


(4)

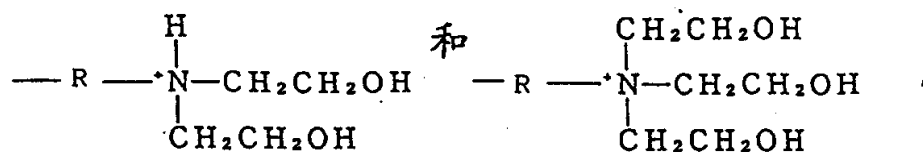
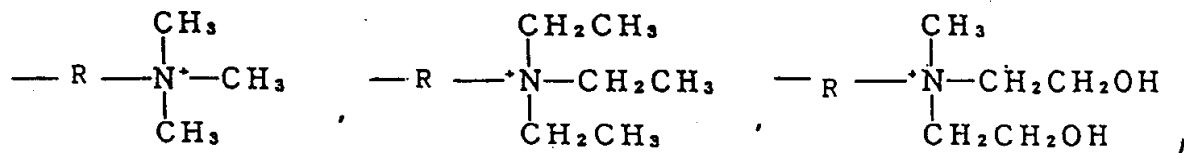




其中 $Z_1 - Z_8$ 独立地是由多元醇或聚环氧化物衍生的残基, EO 是环氧乙烷, K_1 是由下列任一式表示的分子链中的阳离子基



K_2 是由下列任一式表示的分子链末端的阳离子基



其中 R 是一连接基, 选自: $-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH_2-$, $-$

CH_2CH_2- 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 且 n, m, k, p, q, i 和 j 独立地是环氧乙烷链数且为 1 - 50 的整数, 化合物 (1) - (8) 的阳离子基的抗衡离子是酸残基, 如氯化物、硫酸根、乙酸根和乳酸根离子, 且 A 是 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯酰胺的残基。

7. 按照权利要求 6 的涂料组合物, 其中式 (1) - (8) 中的 A 选自 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_a-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_b-$, $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}(\text{CH}_2)_c-$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_d-$, 其中 a, b, c 和 d 独立地是 0, 1 或 2。

8. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中粘合剂树脂是亲水的和不溶于水的树脂。

9. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中粘合剂树脂是具有交联性的水溶性树脂。

10. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中粘合剂树脂包括一种水溶性树脂及其所用的一种交联剂。

11. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中粘合剂树脂是一种可聚合的低聚物或聚合物。

12. 按照权利要求 1 的涂料组合物, 其中树脂颗粒与粘合剂树脂的混合比在 5: 95 - 90: 10 (重量) 的范围内。

13. 按照权利要求 12 的涂料组合物, 其中树脂颗粒与粘合剂树脂的混合比在 30: 70 - 70: 30 (重量) 的范围内。

14. 一种印刷介质, 包括基材和基材上提供的油墨接收层, 其中油墨接收层含有平均粒径为 $0.1 - 100\mu\text{m}$ 且吸水率至多 25 倍 (体积) 的交联树脂的阳离子细颗粒, 以及一种粘合剂树脂, 其中细颗粒是多孔的。

15. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中树脂细颗粒的平均粒径为 $0.1 - 30\mu\text{m}$ 。

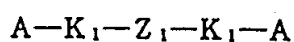
16. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中树脂细颗粒的吸水率是至多 10 倍 (体积)。

17. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中树脂细颗粒是一种通过聚合数量为 10mol%-100mol % 的含阳离子基的丙烯酸单体得到的物质。

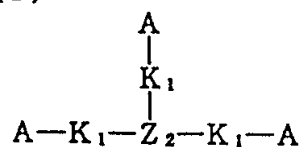
18.按照权利要求 14 的印刷介质, 其中树脂细颗粒是一种通过使用在其分子中有至少一个阳离子基和至少两个可聚合基团的多官能阳离子化合物制得的物质。

19.按照权利要求 14 的印刷介质, 其中多官能阳离子化合物是下列通式表示的阳离子聚丙烯酰化合物的任何一种:

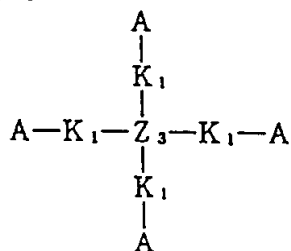
(1)



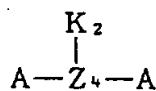
(2)



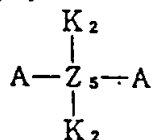
(3)



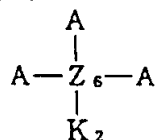
(4)



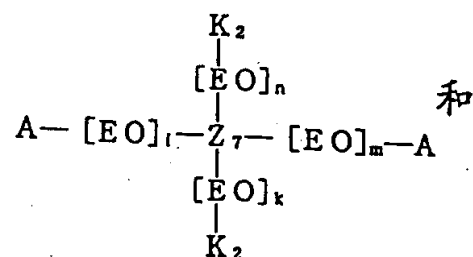
(5)



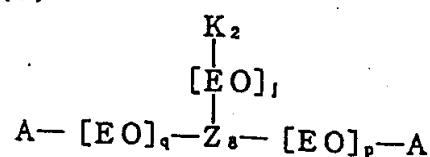
(6)



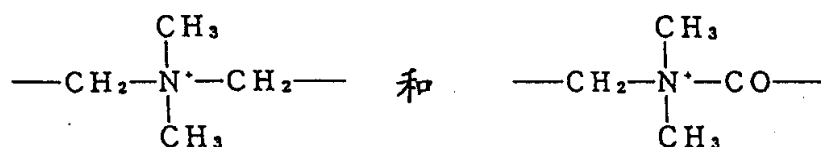
(7)



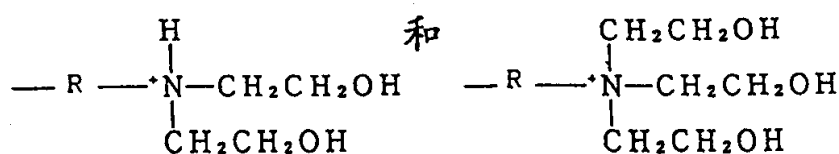
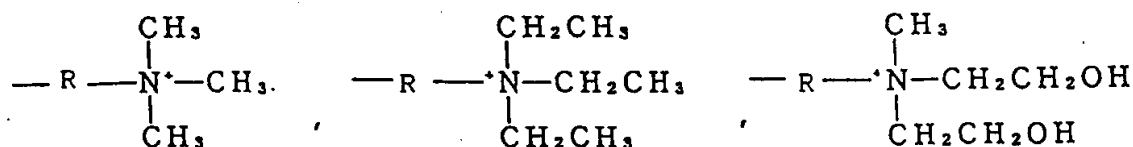
(8)



其中 $Z_1 - Z_8$ 独立地是由多元醇或聚环氧化物衍生的残基, EO 是环氧乙烷, K_1 是由下列任一式表示的分子链中的阳离子基



K_2 是由下列任一式表示的分子链末端的阳离子基



其中 R 是一原子团, 选自: $-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-CH_2-$, $-$

CH_2CH_2- 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, 且 n, m, k, p, q, i 和 j 独立地是环氧乙烷链数且为 1 - 50 的整数, 化合物 (1) - (8) 的阳离子基的抗衡离子是酸残基, 如氯化物、硫酸根、乙酸酐和乳酸根离子, 且 A 是 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯酰胺的残基。

20. 按照权利要求 19 的印刷介质, 其中式 (1) - (8) 中的 A 选自 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_a-$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_b-$, $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}(\text{CH}_2)_c-$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_d-$, 其中 a, b, c 和 d 独立地是 0, 1 或 2。

21. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中粘合剂树脂是亲水的和不溶于水的树脂。

22. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中粘合剂树脂是具有交联性的水溶性树脂。

23. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中粘合剂树脂包括一种水溶性树脂及其所用的一种交联剂。

24. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中粘合剂树脂是一种可聚合的低聚物或聚合物。

25. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中树脂颗粒与粘合剂树脂的混合比在 5: 95 - 90: 10 (重量) 的范围内。

26. 按照权利要求 25 的印刷介质, 其中树脂颗粒与粘合剂树脂的混合比在 30: 70 - 70: 30 (重量) 的范围内。

27. 按照权利要求 14 的印刷介质, 其中油墨接收层厚为 1 - 200 μm 。

28. 按照权利要求 27 的印刷介质, 其中油墨接收层厚为 3 - 50 μm 。

29. 一种成像方法, 包括液滴形式的油墨响应打印信号从喷孔喷出以将它们施涂到按照权利要求 14 - 28 任一项的印刷介质上形成图像。

30. 按照权利要求 29 的成像方法, 其中油墨是黄、青、洋红和黑四色油墨。

31. 按照权利要求 29 的成像方法, 其中采用喷墨系统将油墨施涂到印刷介质上。

32. 按照权利要求 29 的成像方法, 其中喷墨系统是一种将热能施加

到油墨而喷墨的系统。

33.一种生产印刷介质的方法，包括用权利要求 1 - 13 任一项的涂料组合物涂覆基材以形成油墨接收层。

34.按照权利要求 33 的方法，其中油墨接收层厚为 1-200 μm 。

35.按照权利要求 34 的方法，其中油墨接收层厚为 3-50 μm 。

36.按照权利要求 29 - 32 的方法，其中印刷介质的油墨接收层是用按照权利要求 1 - 13 中任一项的涂料组合物涂覆基材形成的。

涂料组合物和使用它的 印刷介质和成像方法

本发明涉及适用于水基油墨成像的印刷介质和成像方法，特别是适用于使用含水溶性染料的水基油墨的多色打印的印刷介质和使用该介质的成像方法。

本发明还涉及一种适用于生产这种印刷介质的涂料组合物，以及使用该介质的成像方法。

随着近年来喷墨打印设备的性能改进，例如加速打印和多色图像，还要求印刷介质具有较高和较宽的性能。更具体地说，要求它们同时满足以下特性：

- (1) 高的吸墨性（吸墨能力大，而吸墨时间短）；
- (2) 打印点光学密度高且周边清洁；
- (3) 打印点基本上为圆形且周边光滑；
- (4) 能长时间稳定贮存上面形成的图像，无质量劣化（特别是在高温和高湿环境下）；
- (5) 即使在变化的温度和湿度下，性能没什么变化且无卷曲；
- (6) 不卡纸；以及
- (7) 打印件的图像不褪色，即使长时间放置亦如此。

作为用于这种喷墨打印系统的印刷介质，例如日本专利申请公开未决号 59 - 35977 介绍了覆以含颜料的涂层的专用涂层纸。

不过，包括这种涂层纸的普通喷墨用纸是使用大量的无机多孔颜料确保其吸墨性的。当使用例如二氧化硅为代表的无机颗粒时产生以下问题。即，

- (1) 由于油墨被吸收在由二氧化硅限定的孔隙中，其体积受孔隙容积的局限；
- (2) 所得介质不能用作要求透明性的印刷介质；

(3) 所得介质没有染料固定性, 而且造成染料在高湿环境下迁移;

(4) 很难构成能应用于任何高速彩色喷墨打印机的、具有这种高的吸墨性和耐水性的印刷介质;

(5) 当要求所得印刷介质具有透明性或高光泽度时, 必须使用一种几乎无光散射性的吸墨材料; 以及

(6) 由于一些无机颜料对染料的劣化反应可能有催化作用, 所以希望使用一种防止染料劣化的吸墨材料。

顺便一提, 已知由一种有机聚合物构成的吸水细颗粒已用于喷墨打印用的印刷介质。例如, 日本专利申请公开未决号 2 - 223466 公开了一种具有油墨接收层的印刷介质, 接收层中含有高吸水性树脂颗粒和一种粘合剂, 而日本专利申请公开未决号 7 - 61114 公开了一种包含吸水凝胶颗粒的打印纸。此外, 日本专利申请公开未决号 7 - 228039 公开了一种由部分交联的多层细颗粒和粘合剂构成的油墨接收层。

日本专利申请公开未决 2 - 223466 中公开的树脂颗粒的特点在于: 与无机颗粒相比, 它们可赋予较高的吸墨性。不过, 尽管树脂颗粒具有能吸收其自身重量 50 - 1,000 倍高的这种高吸水性, 但所得印刷介质很可能造成图像分辨率下降并使其上面成像部分的强度降低。

在传统的典型吸水颗粒中, 其吸水率和水保持率是由带有羧基的交联聚合物链调节的。

由于大多数用于喷墨系统的染料与酸染料和直接染料相似, 具有磺基和/或羧基, 则在具有羧基的传统吸水颗粒用于印刷介质时打印之后, 染料分子与油墨溶剂一起扩散, 结果这种印刷介质很难着色。除此之外, 由于印刷介质因施加水而易于渗出染料, 因此必须改进颜色固定性和要形成的图像的耐水性。

此外, 传统的树脂颗粒过度吸水, 结果由此形成的涂膜往往降低其强度。涂膜还有一个问题, 即: 它们往往发粘, 而且所得打印件的贮存稳定性差。

因此, 本发明的一个目的是提供一种可以改进染料的混色性, 提供高度耐水性的图像以及即使在高湿下也几乎不造成染料迁移的印刷介质。

本发明的另一目的是提供一种满足彩色喷墨打印机所要求的吸墨速率和吸墨能力的透明印刷介质。

本发明的又一目的是提供一种生产以上印刷介质的方法和涂料组合物，以及使用这种印刷介质的成像方法。

以上目的可通过下述本发明实现。

按照本发明，提供了一种涂料组合物，它包括一种交联树脂的阳离子细颗粒和一种粘合剂树脂，所述细颗粒具有 $0.1-100\mu\text{m}$ 的平均粒径和至多 25 倍（体积）的吸水率。

按照本发明，还提供一种印刷介质，它包括基材和基材上的油墨接收层，其中油墨接收层含有一种交联树脂的阳离子细颗粒和一种粘合剂树脂，该细颗粒的平均粒径为 $0.1-100\mu\text{m}$ 且吸水率为至多 25 倍（体积）。

按照本发明，进一步提供一种成像方法，包括以下步骤：提供油墨，和响应打印信号，从喷孔喷出液滴形式的油墨以将它们施涂到上述印刷介质上成像。

按照本发明，还提供一种成像方法，包括以下步骤：用上述涂料组合物涂覆基材以形成油墨接收层，并将油墨施涂到油墨接收层上成像。

按照本发明，还提供一种生产印刷介质的方法，包括用上述涂料组合物涂覆基材以形成油墨接收层。

以下更详细地叙述本发明。

先介绍为本发明特征并具有阳离子基、其内部交联结构且平均粒径为 $0.1\mu\text{m}-100\mu\text{m}$ 的树脂细颗粒的制法。

用于制备本发明用的阳离子细颗粒以赋予单官能阳离子性的可聚合单体包括具有叔氨基的（甲基）丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸 N，N - 二甲基氨基乙酯，丙烯酸 N，N - 二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酸 N，N - 二甲基氨基丙酯和丙烯酸 N，N - 二甲基氨基丙酯；具有叔氨基的（甲基）丙烯酸酰胺，如 N，N - 二甲基氨基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲基氨基甲基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲基氨基乙基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺，N，N - 二甲氨基 - 2 - 羟丙基丙烯酸酰胺以及 N，N - 二甲氨基 - 2 - 羟丙基甲基丙烯酸酰胺；等等。将这些具有叔氨基的单体在使

用前用酸中和的状态下溶于水中。也可以使用按本技术领域已知的方法将上述单体季铵化得到的物质。

当使用单官能单体时，必须结合使用在其分子链端具有丙烯酰基的交联剂或交联低聚体。这种物质选自可溶于聚合所用单体的溶剂并具有固定的共聚性的物质。其合适的例子有亚甲基双丙烯酰胺，亚甲基双甲基丙烯酰胺，聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，如 NK 酯 A600，A400 和 A200（均为商品名；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd 的产品）；以及聚环氧化物的水溶性丙烯酸酯，或 Denacol Acrylates(Nagase Chemicals,Ltd 的产品)作为工业品的例子。可以用非聚合交联剂、聚环氧化物或聚醛进行交联。不过，优选上述二官能乙烯基单体，因为同时形成颗粒和交联。

还有一种方法，其中使用其分子中有至少一个阳离子基和至少两个可聚合基团的多官能阳离子化合物作为用于制备阳离子细颗粒的物质。这种物质易于以下述方式提供。按照以下方法可得到其分子中有阳离子基和交联基的物质：

（1）将至少有三个环氧基的聚环氧化物与至少一种胺进行季铵化反应以及进行至少两种丙烯酸酯加成反应；

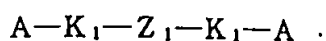
（2）将具有叔氨基的丙烯酸酯如（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯加入到至少有三个环氧基的聚环氧化物中，以及

（3）使具有至少三个丙烯酰基的聚丙烯酰基化合物的至少一个酰基与三甲胺或类似物进行加成反应，得到阳离子化的产物。

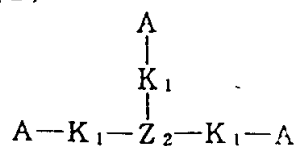
当这类化合物的结构式由通式表示时，可将它们分成以下式（1）-（8）。

用由以下通式（1）-（8）任一项表示的阳离子聚丙烯酰化合物给本发明用的细颗粒赋予阳离子性是有利的，因为可以没什么困难地提供这种特性。不用说，这类化合物不限于由以下结构式表示的那些，而且按照物理特性的目的要求，其结构可改变成不同形式。

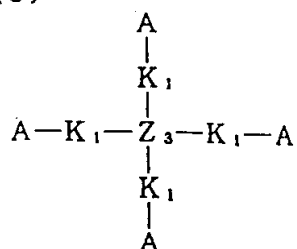
(1)



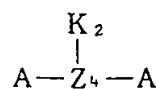
(2)



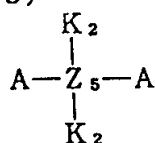
(3)



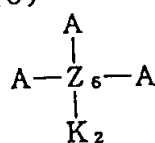
(4)



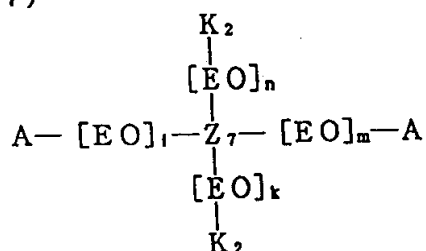
(5)



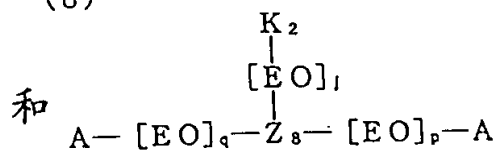
(6)



(7)



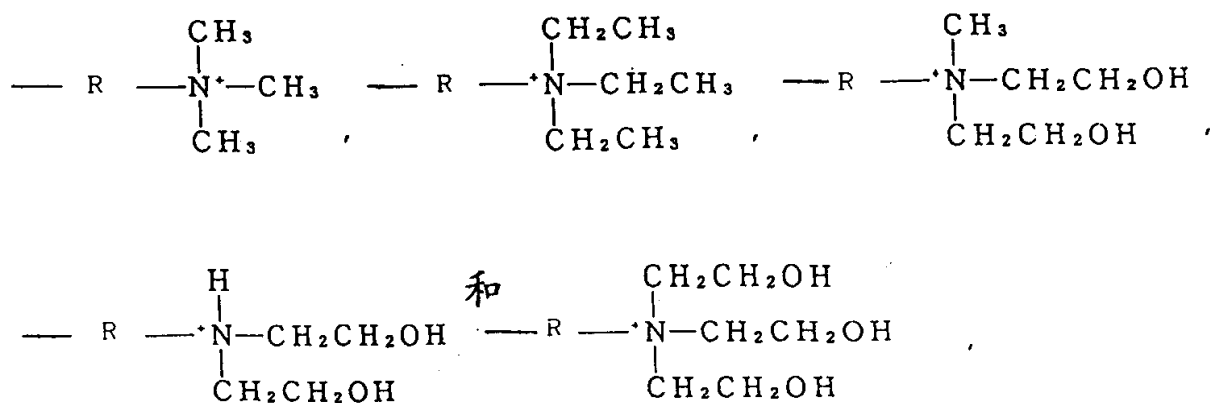
(8)



其中 $Z_1 - Z_8$ 独立地代表由多元醇或聚环氧化物衍生的残基, EO 是环氧乙烷链, K_1 是由下式中任一个表示的分子链中的阳离子基:



K_2 是由下式中任一个表示的分子链端的阳离子基:

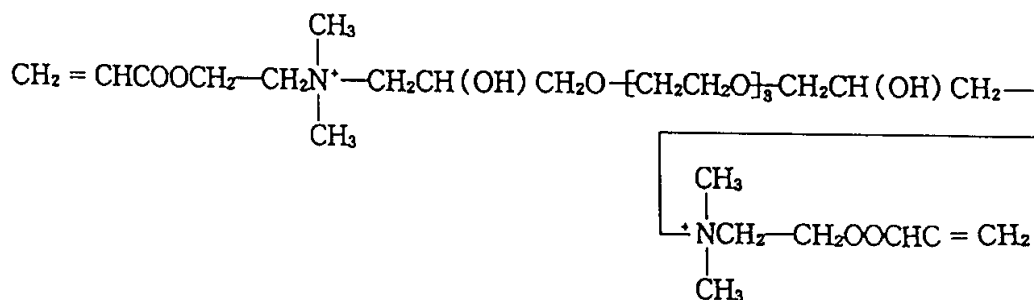


其中 R 是由 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 选出的连接基， n, m, k, p, q, i 和 j 独立地是环氧链数且是一个整数 $1 - 50$ ，化合物 (1) - (8) 的阳离子基的抗衡离子是酸残基，如氯化物，硫酸根，乙酸根和乳酸根离子，且 A 是 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯酰胺的残基。

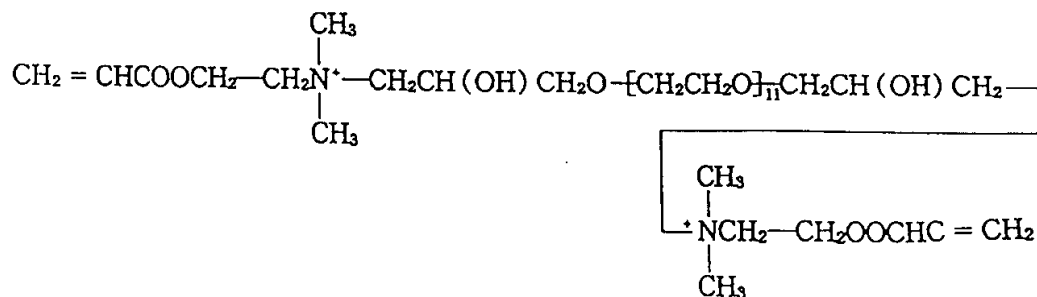
A 的例子有 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_a-$ ， $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_b-$ ， $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}(\text{CH}_2)_c-$ 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_d-$ ，其中 a, b, c 和 d 独立地是 0，1 或 2。

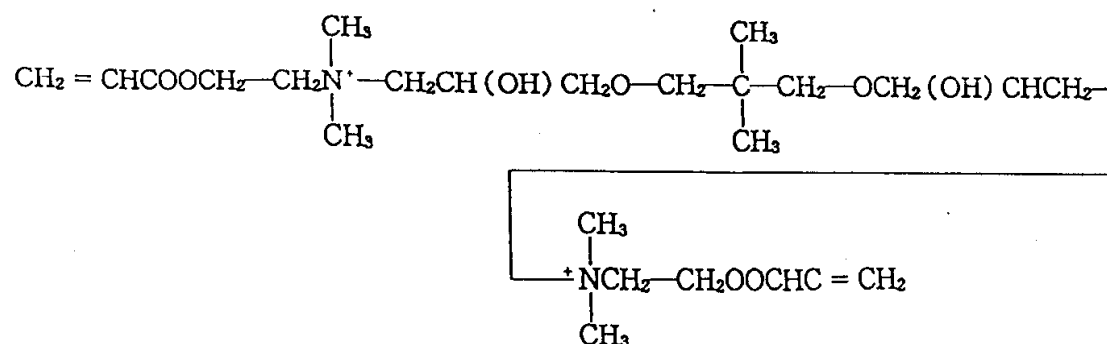
低聚物的优选具体例子如下所示。

(化合物 1-1)

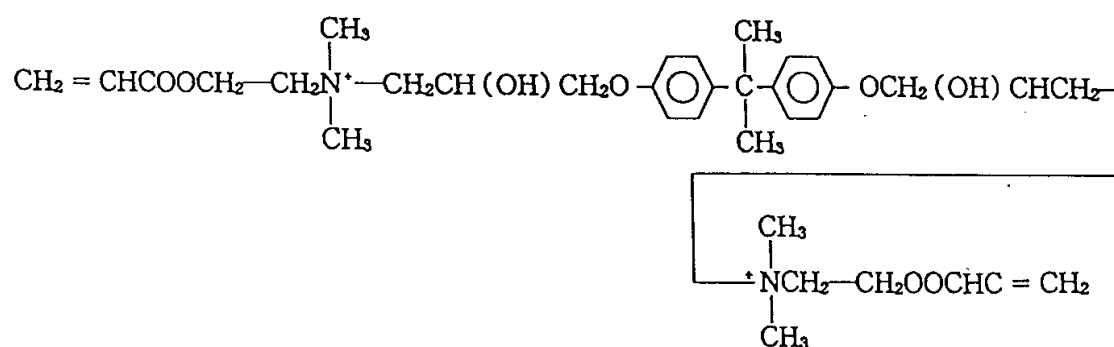


(化合物 1-2)

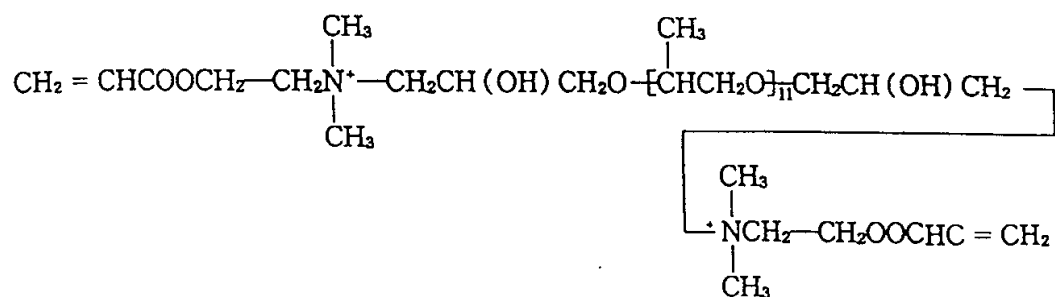




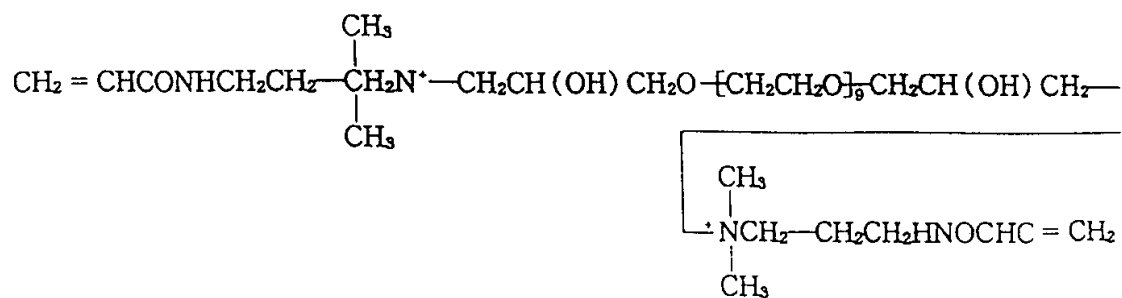
(化合物 1-4)



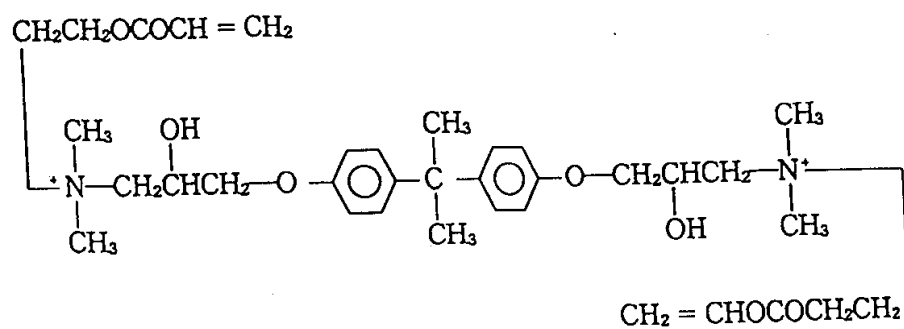
(化合物 1-5)



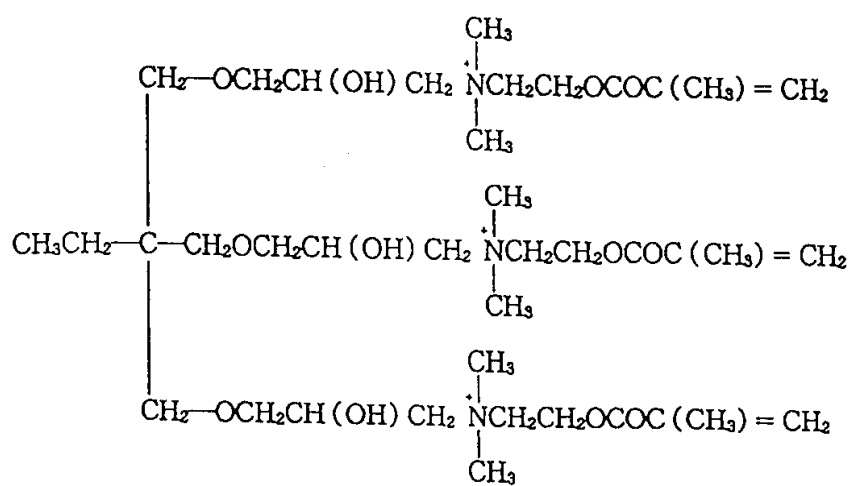
(化合物 1-6)



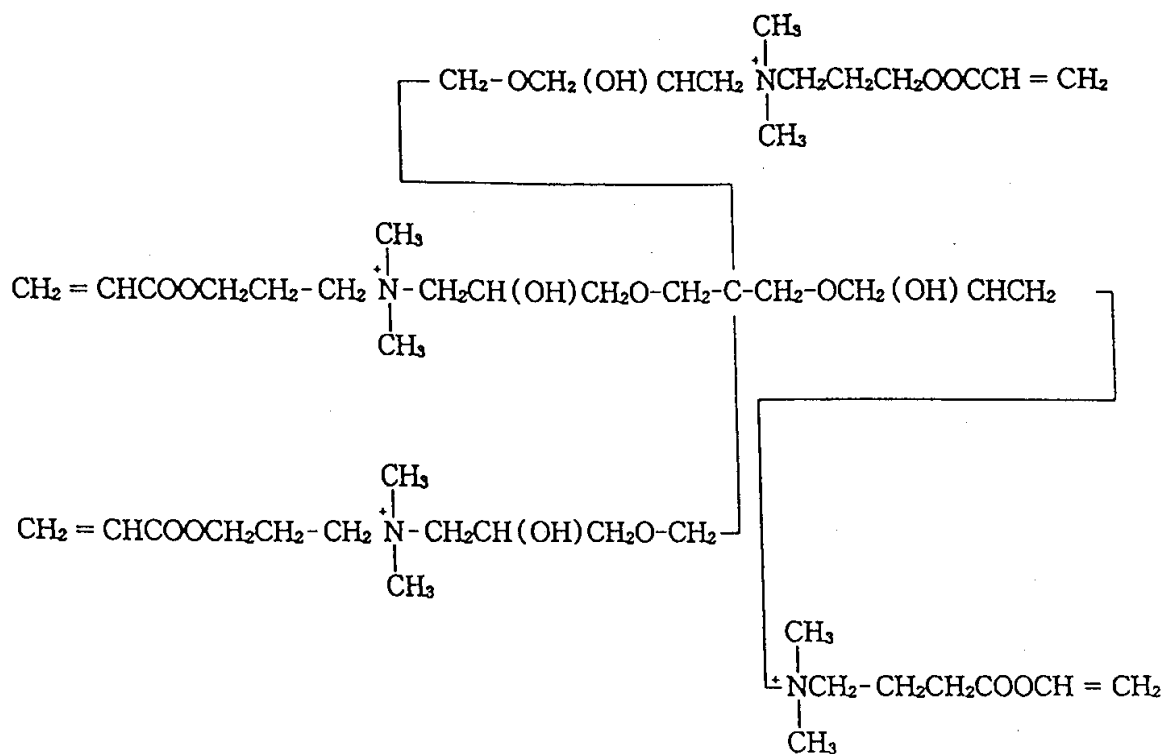
(化合物 1-7)



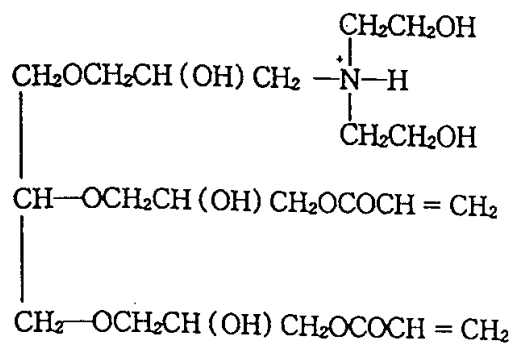
(化合物 2-1)



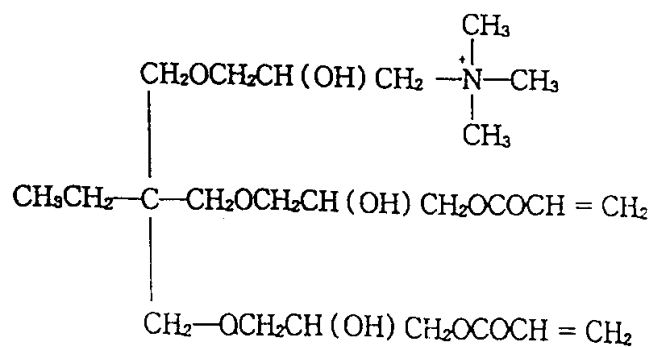
(化合物 3-1)



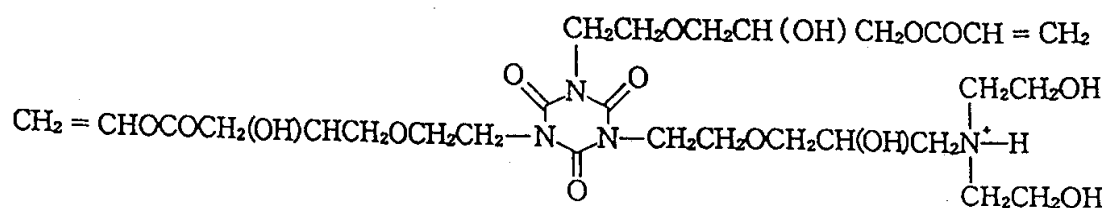
(化合物 4-1)



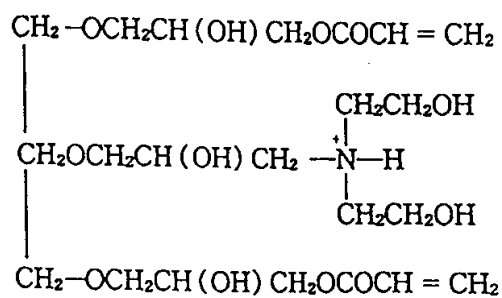
(化合物 4-2)



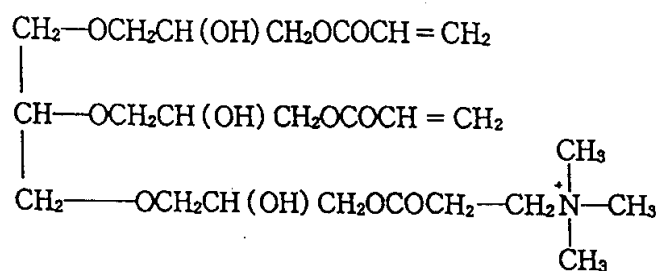
(化合物 4-3)



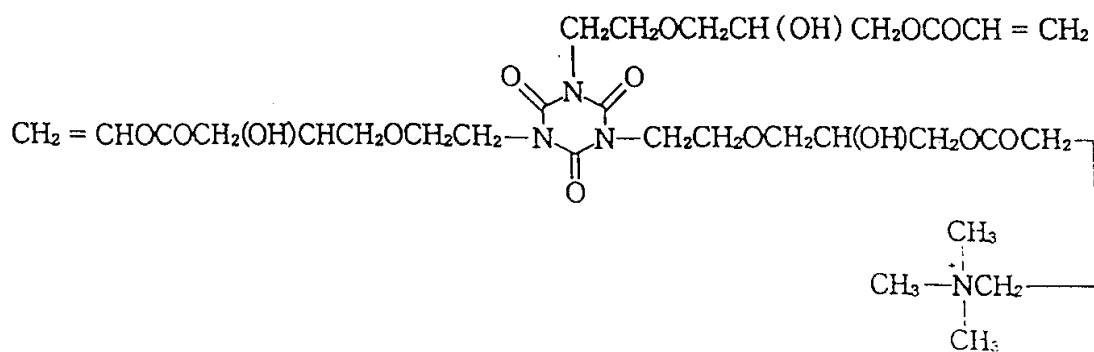
(化合物 4-4)



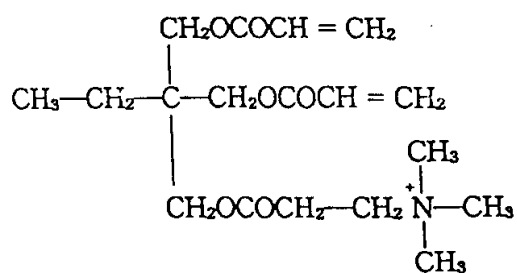
(化合物 4-5)



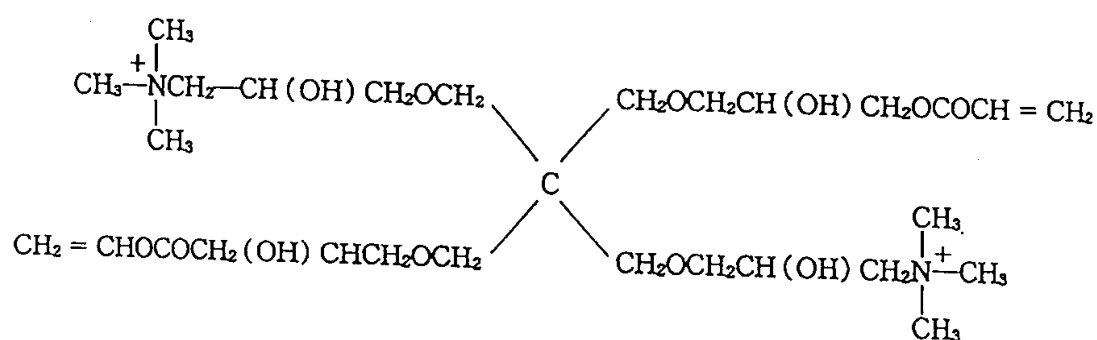
(化合物 4-6)



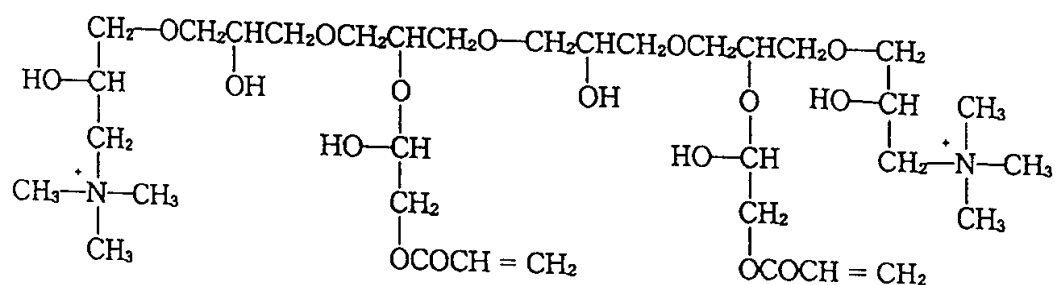
(化合物 4-7)



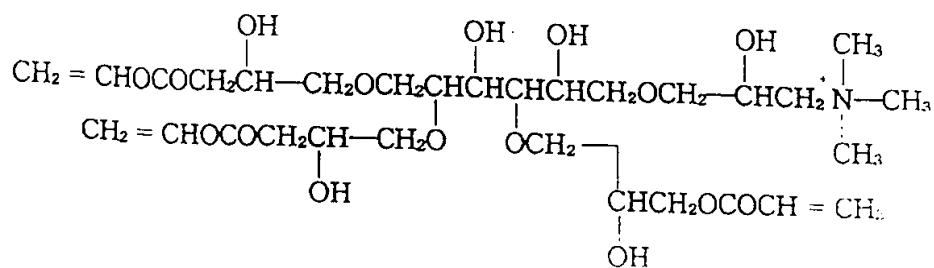
(化合物 5-1)



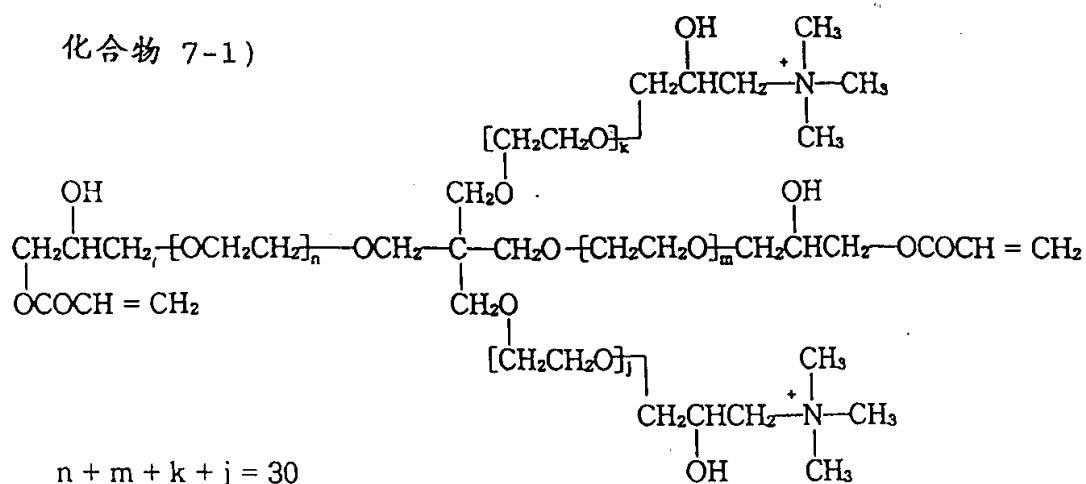
(化合物 5-2)



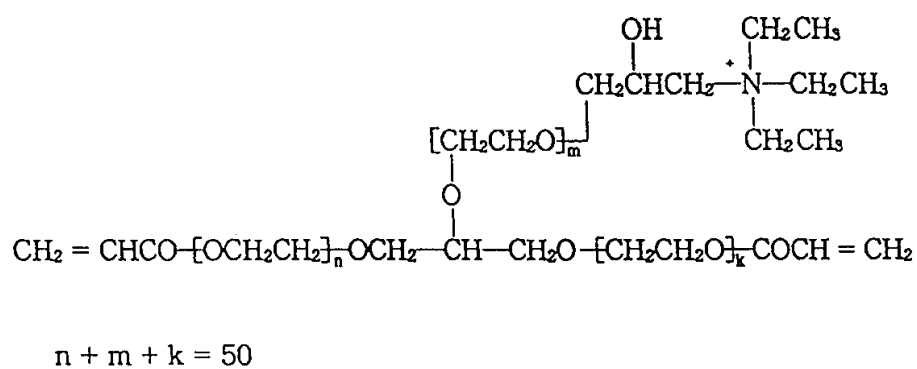
(化合物 6-1)



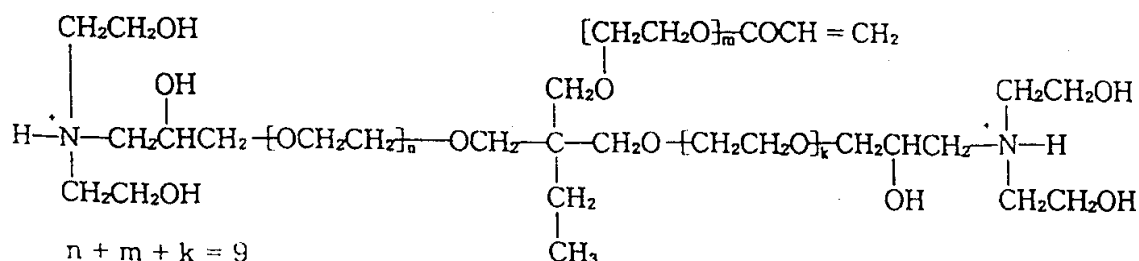
(化合物 7-1)



(化合物 8-1)



可按上述同样方式合成各个化合物，也可以任选地一起使用以下例举的在其分子中有一个丙烯酰基和两个阳离子基的化合物，目的是提高阳离子性。



使用这些化合物的意义在于在聚合中仅使用上述化合物来取得用于实施本发明的细颗粒的结构。更确切地说，同时引入阳离子基和引入交联结构，如此结构设计易于实现，而且避免了对共聚的反应性问题。

在生产本发明的颗粒中，具有阳离子基的丙烯酸单体的用量占单体总摩尔量的 10 - 100mol %。

为了合成使用上述这样的亲水单体的交联树脂的细颗粒，可采用以下方法。

制备使用这些单体的交联树脂的细颗粒的方法分类如下。

(1) 沉淀聚合法：

在水或醇中聚合单体，以使聚合和交联同时进行，从而生长出颗粒。在溶剂中悬浮状态下得到形成的产物。此时，将阳离子聚合物预先作为颗粒生长的核溶于溶剂中，从而在颗粒内含有这种物质。也可以预先赋予要溶解的聚合物乳化性，以便有助于形成颗粒。

(2) 无水悬浮聚合法：

阳离子单体和可交联单体溶于水或醇中，使用表面活性剂或聚合表面活性剂，在不溶于水的溶剂如甲苯中，将溶液稳定在液滴状态，从而加快液滴中单体的聚合反应。在此情况下，表面活性的聚合物也可用作反相乳化剂。

可采用这两种方法中的任何一种。

用于本发明的交联树脂的阳离子细颗粒优选具有 0.1-100 μm ，更优选 0.1-30 μm 的平均粒径。如果平均粒径超过 100 μm ，则所得印刷介质

的清晰度明显变差，即使在大尺寸的印刷介质上打印亦如此。另一方面，如果平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ ，这样的细颗粒往往聚集，而且也很难生产。一般来说，平均粒径为 $0.1-10\mu\text{m}$ 的细颗粒优选采用悬浮聚合法制备，而平均粒径为 $10 - 100\mu\text{m}$ 的细颗粒优选采用沉淀聚合法制备。

为使细颗粒有透明度，在 $1/3-1/4$ 尽可能短的可见光波长内必须调节其粒径，并且在细颗粒和形成介质用的材料之间的折射指数差很小。这种调节可降低光散射以获得透明度。当细颗粒的平均粒径降到 $0.1-0.4\mu\text{m}$ 时，细颗粒的透明度变高。因此，这种细颗粒适用于生产准备应用到要求透明度的印刷介质。通过使用例如丙烯酸树脂作为粘合剂，同时使细颗粒和粘合剂之间的折射指数差很小，可以形成透明的油墨接收层。

用于本发明的交联树脂的阳离子细颗粒与用于其它应用的高吸水颗粒相比，交联密度很高，且其吸水能力为至多 25 倍，优选至多 10 倍。如果吸水能力（率）超过 25 倍，因涂膜溶胀和打印时基材软化，所得印刷介质往往明显造成从基材上分离打印品（print），从而使打印品的耐久性和抗摩擦性劣化。

这里所用的术语“吸水能力（率）”意指细颗粒吸油墨或水达到饱和的体积与干态细颗粒的体积之比。其测定方法是通过光学显微镜摄取照片，或通常是在预定重量的干颗粒中吸收液体达到饱和，除去通过过滤或类似方法未吸收的水，然后再次将细颗粒称重，由此计算该比值。

本发明的颗粒具有多孔结构。即，在颗粒内，颗粒有许多彼此贯通的孔。在此意义上，本发明的颗粒与球形无孔颗粒区别开。

本发明中的油墨接收层含有交联树脂的阳离子细颗粒，并需要一种粘合这些颗粒的粘合剂树脂。

粘合剂树脂需要将这些树脂细颗粒粘合，同时使油墨穿过粘合剂本身，具有对基材良好的附着性，以及形成耐水性高的涂膜。

具有这种性能的物质包括（1）不溶于水但有亲水性的高分子化合物，（2）具有交联性的水溶性或亲水性高分子化合物，（3）水溶性聚合物及其交联剂，以及（4）可聚合低聚物或聚合物。

高分子化合物（1）可包括醇溶丙烯酸系树脂；乙缩醛化聚乙烯醇；以及自乳化聚氨酯树脂，自乳化聚脲树脂，自乳化聚酯树脂和自乳化丙

烯酸系树脂，所述自乳化树脂的组合物调整在基本上不溶于水的限度内。术语“自乳化”意指这样的树脂的性质是它是难溶或不溶于水的物质，没有高的疏水性，而且本身有亲水性和疏水性，分子量很高，自身悬浮于水中，即无需加表面活性剂。这种自乳化聚氨酯或聚脲树脂的例子包括将聚氨酯树脂或聚脲树脂（由多醇如聚酯多醇或聚醚多醇，或多胺如聚酯多胺或聚醚多胺与芳族、脂族或脂环族二异氰酸酯和任选的增链剂反应得到）不用任何乳化剂稳定地分散或溶解在水中得到的物质。作为赋予各个树脂良好的亲水性的方法，可以采用(a)其链或末端引入离子基如羧基，磺基或磷酸基的方法，和(b)在多醇或多胺部位使用水溶性多醇如聚乙二醇作为亲水物质的方法。为使这些聚氨酯或聚脲树脂作为粘合剂有更高的成膜性，使用增链剂也是有效的，以使树脂的分子量更高。作为这样的增链剂，可使用环氧树脂、蜜胺树脂或具有吡丙啶基的化合物。由使用这种增链剂得到的高分子化合物的分子量范围从数十万到数百万。由于高分子化合物具有如此高度的聚合作用，粘合剂可同时在一定程度满足吸收性和耐水性。在方法(a)中，自乳化聚氨酯或聚脲树脂优选具有 15 - 150mg(KOH)/g 的酸值，且悬浮于水中（加碱作中和剂）。

[粘合剂聚合物的制备例 1：聚氨酯]

在将 1035 份聚酯多醇于 100℃ 减压脱水，再冷却到 70℃ 之后，加 397 份乙酸乙酯，并充分混合混合物。然后，加入 157 份甲苯二异氰酸酯以于 70℃ 反应 4 小时。在其末端有异氰酸酯基的所得预聚物用 795 份甲乙酮稀释。在所得预聚物溶液与 30.8 份乙二胺和 127.8 份三亚乙基二胺于 2560 份水中的溶液反应之后，减压除溶剂，从而得到固含量为 30 % 且 pH 为 8.0 的透明胶体水散液。

[粘合剂聚合物的制备例 2：聚氨酯聚脲]

使新戊二醇、六亚甲基二胺和甲苯二异氰酸酯反应以得到在其末端有羟基的聚氨酯聚脲树脂。在 1035 份聚氨酯聚脲树脂于 100℃ 减压脱水再冷却到 70℃ 之后，加 397 份乙酸乙酯，并将混合物充分混合。然后，加入 157 份甲苯二异氰酸酯以于 70℃ 反应 4 小时。在其末端有异氰酸酯基的所得预聚物用 795 份甲乙酮稀释。在所得预聚物溶液与 30.8 份乙二

胺和 127.8 份三亚乙基二胺于 2560 份水中的溶液反应之后，减压除溶剂，从而得到固含量为 30 % 且 pH 为 8.0 的透明胶体水分散液。

[粘合剂聚合物的制备例 3：醇溶丙烯酸树脂]

50 份 N - 羟甲基丙烯酰胺、30 份甲基丙烯酸 3 - 氯 - 2 - 羟丙酯和 20 份甲基丙烯酸甲酯进行反应，得到可溶于异丙醇和乙二醇单甲醚混合溶剂的亲水丙烯酸树脂。

[粘合剂聚合物的制备例 4：醇溶丙烯酸树脂]

50 份 N，N - 二甲氨基丙烯酰胺、30 份 Brenner PE90 和 20 份甲基丙烯酸甲酯反应得到可溶于异丙醇和乙二醇单甲醚混合溶剂的亲水丙烯酸树脂。

作为聚酯树脂，可以使用由二醇和二羧酸得到的具有羧基或磺基的热塑性聚酯树脂，其分子中有疏水和亲水部分且数均分子量为 5000 或以上。即使聚酯树脂的情况下，聚异氰酸酯用作增链剂，由于使树脂的分子量更高而且在水中悬浮状态稳定，从而可同时满足亲水性和耐水性要求。

[粘合剂聚合物的制备例 5：聚酯]

在加入 1660 份间苯二甲酸、3304 份六亚甲基二醇、1352 份新戊二醇和 0.5 份氧化二丁锡于 180 °C - 220 °C 酯化 5 小时之后，于 230 °C 进行缩合反应 5 小时到酸值为 0.5。然后，将反应混合物冷却到 120 °C，并加 5840 份己二酸和 2014 份 2，2 - 二羟甲基丙酸。混合物再次加热到 170 °C 以于此温度反应 20 小时，从而得到羟值为 54.2、酸值为 68.6 且含羧基侧基的聚酯多醇。

作为丙烯酸树脂，可以使用具有羧基或磺基且在其分子中有疏水性和亲水性部分的热塑性树脂，其重均分子量为 15,000 或更高。也可将丙烯酸树脂通过氨基甲酸乙酯改性进行增链反应，以使其分子量更高。

作为具有交联性的水溶性或亲水高分子化合物 (2)，可以使用如下体系，其中具有亲水基如羟基、缩水甘油基、羧基、氨基和羟甲基的高分子化合物与一种能和化合物 (2) 反应的可交联物质 (醛，环氧树脂，保护的异氰酸酯或羟甲基蜜胺) 以及具有自交联性的单体共聚得到的丙烯酸树脂一起使用。更具体地说，其例子包括：

(a) 与酸酐如马来酐、琥珀酐或苯二甲酸酐以及环氧树脂反应为聚乙烯醇;

(b) 共聚合(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和酸酐得到的丙烯酸树脂;

(c) 醇溶且水不溶的丙烯酸树脂, 其中在其分子中有可交联烷醇基的水溶性高分子化合物与 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺中的任一种一起使用;

(d) 共聚合在其侧链中有伯、仲或叔氨基的丙烯酸单体得到的氨基型丙烯酸树脂;

(e) 含有在其分子中有至少两个羟基的环氧乙烷的聚合物和保护的二异氰酸酯的树脂组合物; 以及

(f) 羟甲基化的聚酰胺树脂或用丙烯酰胺接枝的羟甲基化的聚酰胺树脂, 等等。

通过将每种可交联的水溶性树脂与交联剂共存并同时将其交联成膜, 使树脂不溶于水。所以, 形成的薄膜具有良好的吸墨性和耐水性并粘合细颗粒。

水溶性树脂(3)的例子有天然树脂, 如清蛋白, 明胶, 酪素, 淀粉, 阳离子化淀粉, 阿拉伯胶和藻酸钠, 以及合成树脂, 如羧甲基纤维素, 羟乙基纤维素, 聚酰胺, 聚丙烯酰胺, 聚亚乙基亚胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 季铵化聚乙烯基吡咯烷酮, 卤化聚乙烯基吡啶鎓, 蜜胺树脂, 酚树脂, 醇酸树脂, 聚氨酯树脂, 乙缩醛改性的聚乙烯醇, 聚乙烯醇, 离子改性的聚乙烯醇, 聚酯和聚丙烯酸钠。

这里使用的交联剂可以提到的有用羟基可进行交联反应, 例如与铝配合物、锆配合物等等的离子交联反应和与聚环氧化物的交联反应的交联剂, 例如已知的交联剂, 如醛、水溶性蜜胺树脂和保护的二异氰酸酯。此外, 广义上离子交联反应(其中形成由阴离子聚合物和阳离子聚合物构成的聚合物配合物)也是有效的。

可聚合的低聚物或聚合物(4)也可用作交联剂。一种有利的方法是用紫外线固化法形成基质, 目的是形成亲水但不溶于水的涂膜。原因是当把细颗粒分散在上述树脂的水基介质中形成涂料配方时, 溶剂向细颗粒内部的渗透不可避免, 因此在涂覆步骤或在后序步骤中必须除去细

颗粒内的溶剂。不过，当使用紫外线固化低聚物时，减缓了溶剂向细颗粒内渗透，因此是优选的，因为只需极低的能量便可涂覆和干燥涂料配方。

在使用紫外线固化树脂时，除了在树脂表面直接照射紫外线的方法之外，也可以在树脂表面与可渗透的反射面加压接触的情况下，采用紫外线照射。

紫外线固化的粘合剂树脂的例子有多元醇、二醇、聚乙二醇、聚酯多醇、聚醚多醇、氨基甲酸乙酯改性的聚醚或聚酯等等的（甲基）丙烯酸酯，以及环氧树脂的（甲基）丙烯酸酯。其具体化合物有乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，丙二醇二（甲基）丙烯酸酯，丁二醇二（甲基）丙烯酸酯，戊二醇二（甲基）丙烯酸酯；己二醇二（甲基）丙烯酸酯，新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯，新戊二醇羟基新戊酸酯二（甲基）丙烯酸酯，具有 10 - 100 个环氧乙烷链作为重复单元的聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯及其共聚物，聚四氢呋喃二醇二（甲基）丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯，季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯，水溶性聚环氧化物的丙烯酸酯，以及上述化合物的氨基甲酸乙酯改性的产物。当使用氨基甲酸乙酯改性的产物时，最好选择不发黄的脂族异氰酸酯，以便防止所得印刷介质发黄。为了提供紫外线固化涂料组合物，可以使用普通用作光引发催化剂的催化剂。其中，优选具有亲水性且几乎不使固化膜发黄的物质。其典型例子有光裂键化合物，如 Irgacure 184, Irgacure 651 和 Irgacure 2959。在采用紫外线固化的树脂时，树脂细颗粒与紫外线固化的树脂的配比（重量）优选为 90：10 - 5：95。树脂细颗粒与紫外线固化的树脂之比可根据所用树脂的分子量、软化点等等而变化。在主要使用树脂颗粒的形式下，该比值为 90：10 - 50：50，而主要使用树脂的形式下，该比值为 50：50 - 5：95。紫外线固化的树脂和细颗粒被充分分散，且将所得分散体涂于基材上并进行紫外线曝光，从而完成油墨接收层。

作为本发明用的基材，可以使用任何传统上已知的材料。其具体例子包括在例如聚酯树脂、二乙酸酯树脂、三乙酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、

聚乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、玻璃纸、赛璐璐、聚氯乙烯树脂和聚酰胺树脂的塑料膜片材上以及玻璃板上的薄膜。所用的基材可以是透明的或不透明的。

为了使生产出的印刷介质适用于通过反射观察图像的目的，可以向基材中加入一种白色无机颜料以提高其白色度和油墨渗透性。这种可加入的无机颜料的例子有滑石，碳酸钙，硫酸钙，氢氧化镁，碱式碳酸镁，氧化铝，合成二氧化硅，硅酸钙，硅藻土，氢氧化铝，粘土，硫酸钡，氧化钛，氧化锌，硫化锌，假缎白，氧化硅和锌钡白，等等。

树脂颗粒与粘合剂的混合比（重量）优选为 5：95 - 90：10，更优选 30：70 - 70：30。如果树脂颗粒的含量低于以上范围的下限，则提高吸水性的效果不明显。如果树脂颗粒的含量高于上述范围的上限，则所得印刷介质变得不透明，降低了油墨接收层与基材的附着性，从而降低了实用性。

油墨接收层厚可根据喷射油墨量而变化，但优选为 1 - 200 μm ，更优选 3 - 50 μm 。

在基材上形成油墨接收层的方法可包括通过在合适的溶剂中溶解或分散上述物质制备涂料组合物并用已知方法，如辊涂机、刮板式涂布机、气刀刮涂机、门辊涂机、刮涂机、上胶加压、Symsizer、喷涂、凹版涂布或帘涂方法，将涂料组合物涂到基材表面。为了使涂层表面光滑或提高表面强度，可对由此得到的基材进行表面研光处理。

在表面不光滑但有高吸墨速率层以及本发明的油墨接收层分别用作下层和上层的情况下，对于油墨接收层，可以采用这样一种方法，其中在涂布上层且上层处于湿态之后，通过使涂层表面与镜精饰表面辊加压接触对涂层表面进行镜精饰处理。反射面的光滑度因使用镜精饰表面辊而传递给涂层表面，从而与游离表面干燥相比，取得了较高的光泽度，同时，很容易形成细小孔隙，导致吸墨速率提高。

用于本发明成像工艺的油墨主要包括一种着色物质（染料或颜料）、一种水溶性有机溶剂以及水。染料的优选例子包括直接染料、酸性染料、碱性染料、活性染料和食用着色剂为代表的水溶性染料。不过，任何染料均可使用，只要它们与上述印刷介质一起能提供满足固像性、着

色性、亮度、稳定性、光牢度之类的所需性能的图像即可。

水溶性染料的普通使用方法是将它们溶于水或由水及至少一种有机溶剂构成的溶剂中。作为这些染料用的优选溶剂组分，可以使用由水及至少一种不同的水溶性有机溶剂构成的混合溶剂。不过，优选将油墨中的水含量控制在 20 - 90wt %、优选 60 - 90wt %。

也可将加溶剂加到油墨中以显著提高水溶性染料在溶剂中的溶解度。为了改善油墨性能，在使用前可进一步将添加剂如粘度改进剂、表面活性剂、表面张力改进剂、pH 调节剂、电阻率调节剂和/或贮存稳定剂加到油墨中。

作为将上述油墨涂覆到印刷介质进行打印的成像方法，优选喷墨记录法，而且可以使用任何系统，只要能将油墨有效地从喷孔中喷出以将油墨涂覆到印刷介质上即可。其中，可以有效地使用在日本专利申请公开未决号 54 - 59936 中介绍的系统，其中由于给油墨施加的热能的作用，油墨体积迅速改变，结果通过这种状态的改变产生的工作力将油墨从喷孔中喷出。

以下通过实施例更详细地介绍本发明。顺便一提，在以下实施例中使用的定义“份”或“份数”意指重量份数，除外另外注明。

合成例 1：制备颗粒

向 100g 化合物 1 - 1 中加 10g 水、0.1g 2，2'-偶氮二脒基丙烷盐酸盐聚合催化剂和 5g Nikkol ECT-7（商品名，十三烷醇与 7 摩尔环氧乙烷的加合物的羧基化产物）乳化剂。将混合物滴加到 200g 甲乙酮和乙二醇单甲醚混合溶剂（混合比 = 50：50）中，在转数 5000rpm 和搅拌时间 15 分钟的乳化条件下搅拌以乳化混合物。将所得乳化液加热到 60℃ 以在氮气气氛下于 2000rpm 反应 7 小时。由此得到的颗粒分散体平稳地流动，没有离子间粘附。这种分散体用水和乙醇洗涤，并于 80℃ 加热干燥 10 小时。之后，干燥的产物用小型磨机研磨，并通过显微镜测定所得颗粒的粒径。通过在颗粒中吸收水测定饱和吸水率。

由此得到的交联树脂颗粒的平均粒径为 15μm，吸水率约 3 倍（体积）。

合成例 2：制备颗粒

向 100g 化合物 1 - 7 中加入 20g 水、0.3g 2,2'-偶氮二脒基丙烷盐酸盐聚合剂和 12g 乳化剂溶液 A (注释 A, 以下叙述) 乳化剂。将混合物滴加到 200g 甲乙酮和乙二醇单甲醚 (混合比 = 50 : 50) 混合溶剂, 在转数 8000rpm 和搅拌时间 15 分钟的乳化条件下搅拌以乳化混合物。反应条件与合成例 1 中相同。

由此得到的颗粒分散体用乙二醇单甲醚充分洗涤以除去乳化剂溶液的物质。所得颗粒于 80 ℃ 加热干燥 10 小时。之后, 干燥的颗粒用小型磨机研磨, 并测定研磨颗粒饱和吸水率。

由此得到的交联树脂颗粒的平均粒径为 7 μ m, 且吸水率约 2 倍 (体积)。

(注释 1) 乳化剂溶液 A: 甲基丙烯酸甲酯和 Brenmer PE200 (商品名, Nippon Oil & Fats Co.,Ltd.的产品, 在其侧链有环氧乙烷链的丙烯酸酯单体) 50 : 50 (重量) 共聚物于甲乙酮和乙二醇单甲醚 (50 : 50 重量) 中的溶液; 固含量: 25 %。

合成例 3: 制备颗粒

向 80g N, N - 二甲氨基 - 2 - 羟丙基丙烯酰胺季铵化产物的盐酸盐和 20g 亚甲基二丙烯酰胺中加入 25g 水、25g 异丙醇、1.0g 偶氮二氰基戊酸聚合催化剂和 5g Phosphanol RS-410 (商品名, 十三烷基醇与环氧乙烷加合物的磷酸盐, Toho Chemical Industry Co.,Ltd.的产品) 乳化剂。

将混合物滴加到 200g 甲乙酮和乙二醇单甲醚 (混合比 = 50 : 50) 混合溶剂, 在转数 8000rpm 和搅拌时间 15 分钟的乳化条件下搅拌以乳化混合物。反应条件与合成例 1 中相同。

由此得到的细颗粒分散体用乙二醇单甲醚和水充分洗涤以除去乳化剂。所得颗粒于 80 ℃ 加热干燥 10 小时。之后, 干燥的颗粒用小型磨机研磨, 并测定研磨颗粒饱和吸水率。

由此得到的交联树脂颗粒的平均粒径为 0.2 μ m, 且吸水率约 1.3 倍 (体积)。

合成例 4: 制备颗粒

将 100g 化合物 8 - 1, 1.5g 偶氮二氰基戊酸聚合催化剂, 10g 乳

化液（固含量：25 %）Toresin FS500(商品名，用丙烯酰胺接枝的尼龙8，Teikoku Chemical Industry Co.,Ltd 的产品)（它是自乳化的高分子化合物）乳化剂和40g水在搅拌下混合成溶液。将溶液滴加到200g 甲乙酮和乙二醇单甲醚（混合比 = 50：50）混合溶剂中，在转数8000rpm和搅拌时间15分钟的乳化条件下搅拌以乳化该溶液。反应条件与合成例1中相同。由此得到的颗粒分散体用乙二醇单甲醚和水充分洗涤以除去乳化剂。所得颗粒于80℃加热干燥10小时。之后，干燥的颗粒用小型磨机研磨，并测定研磨颗粒的粒径和饱和吸水率。

由此得到的交联树脂颗粒的平均粒径为1.0 μm ，且吸水率约2.5倍（体积）。

合成例5：制备颗粒

使用化合物7-1，以合成例2基本上相同的方式进行合成反应以制备交联树脂的细颗粒，其平均粒径和饱和吸水率分别为3.5 μm 和约8.6倍（体积）。

合成例6：制备颗粒

将100g化合物8-1，30g甲基丙烯酸2-羟乙酯，0.5g 2，2'-偶氮二咪基丙烷盐酸盐聚合催化剂，10g Torsin FS500（商品名，用丙烯酰胺接枝的尼龙8，Teikoku Chemical Industry Co.,Ltd 的产品）（它是自乳化的高分子化合物）作为乳化剂的乳化液（固含量25 %）和40g水在搅拌下混合成溶液。将溶液滴加到200g 甲乙酮和乙二醇单甲醚（混合比 = 50：50）混合溶剂，在转数8000rpm和搅拌时间15分钟的乳化条件下搅拌以乳化该溶液。反应条件与合成例1中相同。由此得到的颗粒分散体用乙二醇单甲醚和水充分洗涤以除去乳化剂。所得颗粒于80℃加热干燥10小时。之后，干燥的颗粒用小型磨机研磨，并测定研磨颗粒的粒径和饱和吸水率。由此得到的交联树脂颗粒的平均粒径为0.1 μm ，且吸水率约10.0倍（体积）。

合成例7：制备颗粒

以合成例1同样方式进行反应，只是使用其中在化合物1-6的化学结构中环氧乙烷链的重复单元数为50的化合物，从而得到交联树脂的细颗粒，其平均粒径和饱和吸水率分别为50 μm 和约25倍（体积）。

合成例 8：制备颗粒

向 100g 化合物 5 - 2 中加入 10g 异丙醇, 0.1g 2, 2'-偶氮二脒基丙烷盐酸盐聚合催化剂, 0.1g 巯基乙酸链转移剂和 15g Nikkol ECT-7 (商品名, 十三烷基醇与 7mol 环氧烷加合物的羧基化产物) 乳化剂。将混合物滴加到甲乙酮中以便在转数 5000rpm 和搅拌时间 15 分钟的乳化条件下搅拌来乳化混合物。所得乳液加热到 60℃, 在氮气气氛下以 2000rpm 反应 7 小时。由此得到的颗粒分散体稳定流动, 没有颗粒间粘附。过滤反应混合物以从中滤除乳化剂, 然后用甲乙酮洗涤。利用流化床分选器将由此得到的甲乙酮悬浮液分级以除去粗颗粒。通过动态光散射法测定, 悬浮颗粒的平均粒径为 0.45 μ m。除此之外, 按照其中吸水测定, 饱和吸水率约 9 倍 (体积)。

合成例 9：制备颗粒

以合成例 8 同样方式合成细颗粒, 只是使用化合物 8 - 1。由此得到的悬浮颗粒的平均粒径为 0.3 μ m。此外, 按照其中吸水测定, 饱和吸水率约 25 倍 (体积)。

[制备印刷介质]

实施例 1

合成例 1 的干颗粒	24 份
乙缩醛化聚乙烯醇	100 份

(S - Lex KX-1, 商品名;

水溶液; 不挥发分: 8 %;

Sekisui Chemical Co.,Ltd 的产品)

用高速搅拌器分散上述组合物制成涂料配方。聚对苯二甲酸乙二醇薄膜 (厚: 100 μ m, Toray Industries, Inc. 的产品) 用作透明基材。采用刮涂器工艺将该涂料配方涂到这种基材上以得到 35 μ m 的干涂层厚。在干燥烘箱中, 将由此涂覆过的基材于 120℃ 干燥 5 分钟, 从而得到印刷片材 (printing sheet)。

实施例 2

合成例 2 的干颗粒	10 份
与琥珀酐反应的聚乙烯醇树脂的异	

丙醇溶液 (固含量: 25 %) 100 份

用高速搅拌器分散以上组合物以制备涂配方。采用刮涂器工艺, 将该涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 以得到 25 μ m 干涂层厚。由此涂覆的基材在 85 $^{\circ}$ C 干燥烘箱中干燥 10 分钟, 从而得到印刷片材。

实施例 3

合成例 3 的干颗粒 25 份

甲基丙烯酸 2 - 羟乙酯聚合 200 份

物 (重均分子量: 45,000)

的异丙醇溶液 (固含量: 30 %)

乙二醛 (交联剂) 0.5 份

用高速搅拌器分散以上组合物以制备涂料配方, 采用刮涂器工艺, 将该涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 以得到 25 μ m 干涂层厚。由此涂覆的基材在 135 $^{\circ}$ C 干燥烘箱中干燥 5 分钟, 从而得到印刷片材。

实施例 4

合成例 4 的干颗粒 4 25 份

阳离子改性的聚乙烯醇 150 份

(C - 聚合物; 商品名;
10 % 水溶液; Kuraray
Co.Ltd.的产品)

50 % 丙氧基铝的异 0.2 份

丙醇溶液 (交联剂)

用高速搅拌器分散以上组合物以制备涂配方, 采用刮涂器工艺, 将该涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 以得到 25 μ m 干涂层厚。由此涂覆的基材在 135 $^{\circ}$ C 干燥烘箱中干燥 5 分钟, 从而得到印刷片材。

实施例 5

合成例 5 的干颗粒 25 份

聚乙烯醇树脂水溶液

(固含量: 25 %) 100 份

Denacol EX 314(商品名;

甘油三缩水甘油醚; Nagase
Chemicals,Ltd.的产品)

50 % 氧化锌水溶液 0.2 份

用高速搅拌器分散以上组合物以制备涂料配方, 采用刮涂器工艺, 将该涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 以得到 25 μ m 干涂层厚。由此涂覆的基材在 120 $^{\circ}$ C 干燥烘箱中干燥 10 分钟, 从而得到印刷片材。

实施例 6

合成例 6 的干颗粒 25 份

阳离子改性的聚乙烯 100 份

醇 (C - 聚合物; 商品
名; 10 % 水溶液, Kuraray
Co.Ltd.的产品)

保护的聚异氰酸酯 (Elastolon
BN - 5; 商品名; 30 %
水溶液; Dai-ichi Kogyo
Seiyaku Co.,Ltd.的产品)

有机锡化合物 (Elastdon 0.1 份

催化剂 64; Dai-ichi Kogyo
Seiyaku Co.,Ltd.的产品)

用高速搅拌器分散以上组合物以制备涂料配方, 采用刮涂器工艺, 将该涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 以得到 25 μ m 干涂层厚。由此涂覆的基材在 140 $^{\circ}$ C 干燥烘箱中干燥 5 分钟, 从而得到印刷片材。

实施例 7

合成例 2 的干颗粒 25 份

聚乙二醇#200 二缩水甘油 25 份

醚丙烯酸酯 (紫外线固化
的低聚物; Nagase Chemicals,
Ltd.的产品)

Darocure 1173 (商品名; 0.5 份
CIBA - GEIGY(Japan)Limited
的产品)

CR - 50 (商品名: 氧化钛颜 3 份
料; Ishihara Sangyo Kaisha,
Ltd 的产品)

用均混器混合和分散以上组合物以得到白色无溶剂涂料配方。采用刮涂器工艺, 将涂料配方涂到实施例 1 用的相同透明基材上, 然后利用紫外线照射设备固化, 由此得到具有 60 μ m 涂层厚的油墨接收层的片材。

实施例 8

合成例 5 的干颗粒 20 份
醇溶丙烯酸树脂 100 份

(丙烯酸 2 - 羟乙酯/丙
烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯
的共聚物; 重均分子量:
45,000) 的 30 % 异丙醇溶液

用均混器分散以上组合物并利用刮涂器涂到具有 75 μ m 厚的双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上, 以得到 20 μ m 厚干涂层。由此涂覆的薄膜于 85 $^{\circ}$ C 干燥 10 分钟, 从而得到透明的印刷介质。

实施例 9

合成例 6 的干颗粒 20 份
自乳化的聚氨酯/ 100 份

聚脲树脂 (Pateracol
IJZ, 商品名; 约 20 %
水分散液; Dainippon

Ink & Chemicals, Incorporated)

水 150 份

异丙醇 150 份

上述组分用高速均混器充分混合, 然后用 Dyno Mill(Shinmaru Enterprises Corporation) (连续型砂磨) 进行分散处理。用绕线棒刮涂

器将由此制得涂料配方涂覆到树脂涂层的基纸卷材 (web) 上。由此涂层的纸卷材于 100 ℃ 干燥 10 分钟, 从而生产出本发明的打印纸, 其油墨接收层的干涂层厚为 18 μ m。

实施例 10

实施例 7 合成的并分散 在甲乙酮中的悬浮颗粒 (固含量: 25 %)	100 份
---	-------

N - 羟甲基丙烯酰胺/甲 基丙烯酸 2 - 羟乙酯/甲 丙烯酸甲酯共聚物的 25 %	50 份
---	------

甲乙酮/甲基

溶纤剂溶液

将以上组分充分混合并涂到 50 μ m 厚的 PET 薄膜上以得到 80g/m² 涂层重。将由此涂覆的薄膜以湿态控制在 80 ℃ 的浇注法干燥, 从而生产出本发明的印刷纸。其油墨接收层的干涂层厚为 15 μ m。

实施例 11

合成例 8 合成的并分散 在甲乙酮中的悬浮颗粒 (固含量: 25 %)	100 份
---	-------

自乳化丙烯酸树脂 (EL	50 份
---------------	------

Polymer EL-480, 商品

名; Teikoku Chemical

Industry Co.,Ltd. 的产品)

的水悬浮液 (固含量: 50 %)

将以上组分充分混合并涂到 80 μ m 厚的 PET 薄膜上以得到 80 g/m² 涂层重。由此涂覆的薄膜采用以湿态控制在 80 ℃ 的浇注法干燥, 从而得到本发明的印刷纸。其油墨接收层的干涂层厚为 15 μ m。

实施例 12

合成例 9 合成的并悬浮 于甲乙酮中的悬浮颗粒	100 份
----------------------------	-------

(固含量: 25 %)

自乳化聚酰胺树脂 50 份

(Toresin FS500, 商品名;

Teikoku Chemical Industry

Co.,Ltd)的水悬浮液(固

含量: 20 %)

SUMITEX RESIN M (商品名; 3 份

水溶性蜜胺树脂; Sumitomo

Chemical Co.,Ltd.的产品)

SUMITEX ACCELERATOR 0.1 份

ACX (商品名; Sumitomo

Chemical Co.,Ltd.的产品)

将上述组分充分混合并涂到 80 μ m 厚的 PET 薄膜上以得到 80 g/m² 涂层重。将由此涂覆的薄膜采用以湿态控制于 80 °C 的浇注法干燥并于 125 °C 进行热处理,从而生产出本发明的印刷纸。其油墨接收层的干涂层厚为 15 μ m。

比较例 1

以实施例 1 同样方式生产印刷纸,只是用阳离子高吸水颗粒 (SUMIKAGEL SP510 商品名; 丙烯酸-乙烯醇共聚物; 平均粒径: 10 μ m; Sumitomo Chemical Co.,Ltd 的产品) 替代实施例 1 中使用的合成例 1 的颗粒。

比较例 2

以实施例 1 同样方式生产印刷纸,只是用非离子高吸水颗粒 (Acogel A, 商品名; 丙烯酸聚合物乳液; 平均粒径: 5 μ m; Mitsui Cyanamid Co.,Ltd 的产品) 替代实施例 1 中使用的合成例 1 的颗粒。

比较例 3

以实施例 3 同样方式生产印刷纸,只是用通过将要用的亚甲基双丙烯酸酰胺(合成例 3 中使用的可交联单体)的量降低到 1/10 的方法将其吸水率调节到约 50 倍(体积)的颗粒替代实施例 3 中使用的合成例 3 的干细颗粒。

[印刷试验]

使用实施例 1 - 8 和比较例 1 - 3 中生产的各种纸 (片材), 利用 Bubble-Jet Color Printer BJC-600J (商品名, Canon Inc. 产; 加入黄、青、洋红和黑四色水基油墨) 打印黄、青、洋红、黑、绿、红和蓝色 7 种试验字符间距 (patch) 进行以下四项试验。

结果如表 1 所示。

1. 吸收速率 (干燥性):

将复印纸重叠在由打印机排出的印刷样品上确定是否出现油墨转印, 从而将试样的吸收速率按以下标准分出等级:

A: 几乎看不出油墨转印;

B: 看出油墨转印, 但不产生实际问题;

C: 看出油墨转印, 有沾污的感觉且有实际问题。

2. 实体复印像的均匀性:

肉眼观察彩色试验字符间距的均匀性, 按照以下标准把实体复印像的均匀性分成等级:

A: 印品均匀且光学密度高;

B: 看出一些不均匀, 产生不均匀的感觉;

C: 一定程度上看出不均匀, 且光学密度实际不够。

3. 透明性:

肉眼判断由 OHP 投影像的透明度, 按照以下标准分出等级:

A: 图像明亮且光学密度高;

B: 图像有一点儿暗部分, 但可接受;

C: 图像实际缺乏亮度和清晰度。

4. 湿润时耐水性或耐摩擦性:

在印品静置 1 天后, 上面滴上约 0.05ml 水。1 分钟之后, 用滤纸摩擦印刷区以观察印刷区上出现的模糊情况以及滤纸的着色情况, 从而按照以下标准, 把湿润时的耐着色性或耐摩擦性分成等级:

A: 未见模糊, 且滤纸的着色也很少;

B: 在印刷区上未见模糊, 但滤纸被着色;

C: 明显观察到印刷区模糊, 且很大程度上滤纸也被着色。

表 1

	吸收速率	实体复印 像的均匀性	透明度	湿润时的耐 着色性或耐 摩擦性
Ex. 1	A	B	C	B
Ex. 2	A	B	B	B
Ex. 3	A	A	A	A
Ex. 4	A	A	B	A
Ex. 5	A	A	B	A
Ex. 6	A	A	B	A
Ex. 7	B	A	C	A
Ex. 8	A	A	A	B
Ex. 9	A	A	A	A
Ex. 10	A	A	A	A
Ex. 11	A	A	A	A
Ex. 12	B	A	A	A
Comp. Ex. 1	B	B	C	C
Comp. Ex. 2	B	B	C	C
Comp. Ex. 3	B	B	B	C

Ex 代表实施例; Comp.Ex.代表比较例

由表 1 可见，不用说按照本发明，吸水率和亮度等于或优于具有其中使用传统的吸水性树脂或吸水率很高的颗粒的油墨接收层的材料，而且很大程度上改进了湿润时的耐着色性或耐摩擦性。

尽管参照优选实施方案已说明了本发明，但可以理解，本发明不限于公开的实施方案。相反，本发明旨在覆盖包括所附权利要求书的精神实质和范围内的各种改进和等同的方案。以下权利要求书的范围满足最宽的解释，以包括所有这样的改进和等同的结构和功能。