

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B41M 5/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00117949.7

[43]公开日 2000年11月8日

[11]公开号 CN 1272430A

[22]申请日 2000.4.28 [21]申请号 00117949.7

[30]优先权

[32]1999.4.30 [33]EP [31]99108448.4

[71]申请人 费利克斯·朔勒尔相纸和专用纸有限公司

地址 联邦德国奥斯纳布吕克

[72]发明人 R·巴科克 A·多德斯 K·威内

D·贝克

[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 黄泽雄

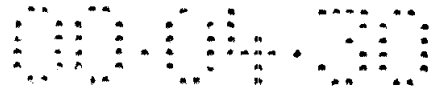
权利要求书2页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 含颜料层的喷墨记录材料

[57]摘要

本发明提供了一种喷墨记录材料,包括一载体材料和在该载体材料上提供的颜料层,其特征在于所述颜料层包括至少一个含硫酸钡的下层和含氧化铝的上层。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种喷墨记录材料, 包括一载体材料和在该载体材料上提供的颜料层, 其特征在于, 所述颜料层包括至少一个含硫酸钡的下层和含氧化铝作为主要颜料的上层。

2. 一种喷墨记录材料, 包括一载体材料和在该载体材料上提供的颜料层, 其特征在于, 所述颜料层包括至少一个含硫酸钡的下层和含至少两种颜料的混合物的上层。

3. 根据权利要求1或2的喷墨记录材料, 其特征在于, 下层含有除硫酸钡以外的至少一种粒径为 $0.7-5\mu\text{m}$ 的其它颜料。

4. 根据权利要求3的喷墨记录材料, 其特征在于, 该其它颜料为氧化铝、二氧化硅或氧化钡。

5. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 下层含有明胶作为粘合剂。

6. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 在下层中所含的硫酸钡的量为所述层中所含所有颜料重量的50-80%。

7. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 在下层中颜料与粘合剂的比例范围在10:1-1:1, 特别是8:1-1:1。

8. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 上层含氧化铝和二氧化硅的混合物。

9. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 上层含硫酸钡和/或氧化钡。

10. 根据权利要求8的喷墨记录材料, 其特征在于, 混合物中所含的氧化铝的平均粒径为50-150nm。

11. 根据权利要求8的喷墨记录材料, 其特征在于, 混合物中所含的二氧化硅颜料的平均粒径为200-300nm。

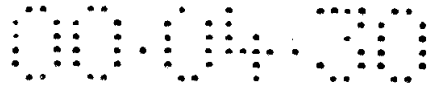
12. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 上层中的氧化铝的量为上层中所含所有颜料重量的50-80%。

13. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 上层含有聚乙烯醇作为粘合剂。

14. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 上层中颜料与粘合剂的比例范围在 20:1-1:1, 特别是 14:1-6:1.

15. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 载体材料为经过涂敷或未经涂敷的纸.

16. 根据前面权利要求之一的喷墨记录材料, 其特征在于, 载体材料为在背面用聚乙烯涂敷的原纸.



## 说 明 书

### 含颜料层的喷墨记录材料

本发明涉及一种用于喷墨打印方法的记录材料。

近年来，用于彩色打印输出的技术随着电子媒体信息爆炸得到显著的发展。该技术的目的是使彩色打印输出的图像质量与银盐照相术的水平相适应。

最近几年来一个重要技术是提供图像质量得到改善的喷墨打印方法。在该喷墨打印方法中，将微细墨滴应用于记录材料。对该技术中所用的喷墨记录材料的要求很高。这些要求是例如：高分辨率、高颜色密度、无渗出、短的油墨干燥时间、耐光性和尺寸稳定性。工业应用的另一重要要求是表面光泽度。这在制作艺术图形上尤为重要，而且使图像具有摄影外观。

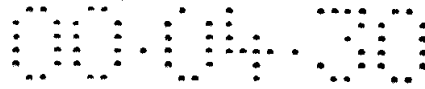
EP0650850 公开了一种由涂敷有聚烯烃的原纸和记录层组成的记录材料。该材料使得制得的图像具有高分辨率、高颜色密度和高光泽度，就其外观而言，它可以与普通照相图像相媲美。该树脂涂敷的纸的一个缺陷是油墨吸收能力较差，这是由于树脂的密封作用使得记录材料的干燥性能较差，这将引起油墨渗出和整体图像质量较差。

JP10-119424 建议记录纸含有一个疏水载体和两个含二氧化硅的多孔层。上层中二氧化硅的粒径小于下层中二氧化硅的粒径。该记录材料的缺陷是干燥时间长。

有光泽的记录材料已为公知，它是通过将记录层铸涂在载体上并用非常光滑的热圆柱形表面处理最终产品获得的，因此获得具有高光泽表面的记录材料。

EP0450540B1 公开了一种喷墨记录材料，在其载体材料上有一下层颜料层和在该下层颜料层上形成的一个上层颜料层。白色氧化铝是这两层中的主要颜料，在下层中的氧化铝的比表面积( $<90\text{m}^2/\text{g}$ )小于上层中的氧化铝的比表面积( $90-170\text{m}^2/\text{g}$ )。所述记录材料具有高颜色密度并提供了具有非常轻微的室内颜色变化的图像。

本发明的目的在于提供一种用于喷墨打印方法的记录材料，它具有高的油墨吸收能力、短的干燥时间和良好的耐擦性能。而且，该记录材料使图像产生



高的颜色密度和光泽度。

该目的是用一含有载体材料和在该载体材料上提供有颜料层的记录材料达到的，其中所述颜料层包括含硫酸钡的下层和含氧化铝作为主要颜料的上层。该目的还通过含载体材料和在载体材料上提供有颜料层的记录材料来达到，其中所述颜料层包括含硫酸钡的下层和含至少两种颜料的混合物的上层。

下层可以含除作为主要颜料的硫酸钡之外的至少一种其它颜料。氧化铝、二氧化硅和/或氧化钡特别适宜作为其它颜料。在本发明中使用的氧化铝是所谓的活性氧化铝，例如，通过煅烧氢氧化铝获得的，可以具有  $160-240\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积(BET)和  $0.7-5\mu\text{m}$ ，优选  $1-3\mu\text{m}$  的平均粒径。根据本发明可以使用的二氧化硅优选是通过沉淀获得的，可以具有  $30-800\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积(BET)。通过沉淀获得的该二氧化硅可以具有  $0.7-5\mu\text{m}$ ，优选  $3-5\mu\text{m}$  的平均粒径。

本发明所用的硫酸钡的粒径可以为  $0.2-2.0\mu\text{m}$ ，优选  $0.7-1.2\mu\text{m}$ 。硫酸钡/氧化铝的质量比等于  $4:1-1:1$ 。

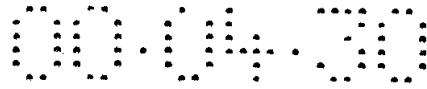
在下层中使用氧化铝或二氧化硅改善了该含氧化钡层的吸收能力。因此，上层中所涂的涂布量可以降低，而没有削弱记录材料的吸收能力。随着上层涂布量的降低，能够消除可能会在层干燥过程中产生的所谓“裂化效应”，特别是在较高涂布量下，这使得图像质量降低。而且，含氧化钡层的改善消除了粉化问题，改善了与载体的粘结。为了实现这些目的，不需要如 EP0450540B1 中公开的使上层和下层中所用的颜料的比表面积不同。

在下层中使用的粘合剂可以选自亲水性胶态和/或水溶性粘合剂，如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、明胶、淀粉、淀粉衍生物、酪蛋白、纤维素酯、藻酸盐、聚乙二醇、聚丙烯酸或其混合物。明胶特别适宜作为下层中的粘合剂。可以使用各种明胶。优选地，使用胶凝强度为  $100-300$  bloom，特别是  $100-200$  bloom(根据 BIS757, 1975 定义的)的明胶。

在下层中颜料与粘合剂的质量比为  $1:1-10:1$ ，特别是  $1:1-8:1$ 。

在下层中可以使用其它添加剂如交联剂、分散剂、增塑剂和荧光增白剂。下层的涂布量可以是  $5-30\text{g}/\text{m}^2$ ，优选  $10-25\text{g}/\text{m}^2$ 。

上层的颜料混合物由至少两种细分的颜料组成，其粒径应不大于  $500\text{nm}$ 。特别优选粒径为  $50-150\text{nm}$  的氧化铝和粒径为  $200-300\text{nm}$  的二氧化硅的混合物。本发明特别优选实施方式中使用阳离子改性的氧化铝和阳离子改性的二氧化硅



的混合物。氧化铝与二氧化硅的质量比为 4:1-1:1。

根据本发明的另一实施方式，上层含有硫酸钡和/或氧化钡，相应于干燥层其量高达 50 重量%。

上层中所用的粘合剂可以选自亲水性胶态和/或水溶性粘合剂，如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、明胶、淀粉、淀粉衍生物、酪蛋白、纤维素酯、藻酸盐、聚乙二醇、聚丙烯酸或其混合物。特别适宜作为上层中的粘合剂的是聚乙烯醇，因此具有 35-80cP，特别是具有 50-75cP 的高粘度(在 20℃下在浓度为 4 重量%的水溶液中测定的)的完全皂化的聚乙烯醇为特别优选。根据本发明也可以使用部分皂化的聚乙烯醇或阳离子改性的聚乙烯醇。上层中颜料/粘合剂的质量比为 20:1-1:1，优选 14:1-6:1，更优选 8:1-6:1。

上层还可以含有其它的添加剂如染料固定剂、交联剂、染料和荧光增白剂。染料固定剂的例子有季聚铵盐、阳离子聚胺、阳离子聚丙烯酰胺和阳离子聚环乙亚胺。以干燥层计，添加剂的量可以高达 5 重量%。上层的涂布量为 10-25g/m<sup>2</sup>，优选 15-20g/m<sup>2</sup>。

在下层和上层之间可以提供其它层。

可以使用各种原纸作为载体材料。优选地可以使用表面涂胶纸、轧光或非轧光纸或高度涂胶原纸。该原纸可以用酸性或中性胶粘剂涂胶。按照 Tappi T538 粗糙度测定的表面粗糙度低于 300 Sheffield 单位的纸特别适宜。该原纸应具有高的尺寸稳定性并应能吸水，该水含在油墨中而不形成弯曲。特别适宜的纸是由含有软木材硫酸盐纤维纸浆和桉树纸浆的纸浆混合物生产的尺寸稳定性高的纸。DE19602793B1 公开了用于喷墨记录材料的原纸，将其加入本文作为参考。

根据本发明特别优选的实施方式，为了使纸表面具有开孔结构，原纸涂胶不要涂得太浓。特别优选的纸是具有粗糙度低于 200 Sheffield 单位的那些。原纸单位重量通常可以为 50-300g/m<sup>2</sup>。根据另一优选实施方式，载体材料是在其背面涂敷的树脂。作为树脂可以使用聚烯烃或聚酯。用于原纸涂层的聚烯烃优选低密度聚乙烯(LDPE)和/或高密度聚乙烯(HDPE)。另外可以含有颜料和其它添加剂的树脂层涂布量至少为 5g/m<sup>2</sup>，更优选高达 20g/m<sup>2</sup>。

就在载体材料上涂敷本发明的这些层而言，可以使用任意传统的涂敷和计量方法，例如辊涂、刮或夹方法、气刷或排放刀计量。

在涂敷这些层之后，并且在这些层干燥之后，为了进一步增加光滑度，可

以将涂敷的纸轧光。

下面的实施例进一步解释本发明。

### 实施例 1

向单位重量为  $135 \text{ g/m}^2$  的原纸正面用链烯二聚物胶粘剂涂胶并用淀粉进行表面涂胶，用 Meyer Bar 以  $15 \text{ g/m}^2$  的干燥涂布量涂敷第一种含氧化钡的涂敷液，接着在  $100^\circ\text{C}$  下干燥形成下层 1A。在该下层上，用一槽模以  $50\text{m/分钟}$  和  $20 \text{ g/m}^2$  的干燥涂布量涂敷第二种涂敷液，接着在  $100^\circ\text{C}$  下干燥形成上层 1B。

下层和上层的组成示于表 1 和 2 中。

### 实施例 2-9

按照实施例 1 进行这些实施例，只是原纸具有以下的层：

实施例	下层/涂布量		上层/涂布量	
2	2A	$15\text{g/m}^2$	1B	$15\text{g/m}^2$
3	3A	$14\text{g/m}^2$	1B	$20\text{g/m}^2$
4	3A	$15\text{g/m}^2$	5B	$20\text{g/m}^2$
5	2A	$15\text{g/m}^2$	3B	$20\text{g/m}^2$
6	2A	$15\text{g/m}^2$	4B	$20\text{g/m}^2$
7	4A	$20\text{g/m}^2$	1B	$15\text{g/m}^2$
8	4A	$14\text{g/m}^2$	2B	$15\text{g/m}^2$
9	5A	$15\text{g/m}^2$	1B	$20\text{g/m}^2$

### 实施例 10

以实施例 3 中相同的方式制备记录材料，只是在原纸背面用纯聚乙烯以  $20 \text{ g/m}^2$  的量涂敷。该聚乙烯为密度  $d=0.923\text{g/m}^3$  并且  $\text{MFI}=4.4$  的低密度聚乙烯 (LDPE)。

下层和上层的组成示于表 1 和 2。

表 1

下层/组成	量, 重量%*)				
	1A	2A	3A	4A	5A
硫酸钡, 平均粒径: 0.7-1.20 $\mu$ m	72.0	45.0	69.2	43.3	69.2
氧化铝, 平均粒径: 1.45 $\mu$ m, 比表面: 123.8m <sup>2</sup> /g (Martoxin® GL-1)	18.0	45.0	17.3	43.2	-
二氧化硅, 平均粒径 3-5 $\mu$ m (Gasil® HP 35)	-	-	-	-	17.3
明胶, 140 $\pm$ 20 Bloom	9.7	9.7	13.2	13.2	13.2
chromalaun	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TAF/甲醛	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

\*) 所有数量都相应于干燥层。

表 2

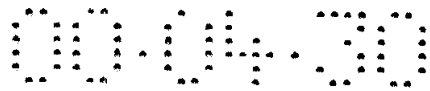
上层/组成	量, 重量%*)				
	1B	2B	3B	4B	5B
氧化铝, 平均粒径: 130-140nm, 比表面: 50-60m <sup>2</sup> /g (Cabot® 003)	62.14	44.37	71.73	80.15	82.83
二氧化硅, 平均粒径 300nm	26.60	44.37	7.97	8.59	10.35
聚乙烯醇, 皂化值: 98mol%, 粘度: 62-72cP (4%的水溶液在 20℃ 下), (Airvol® 350)	11.10	11.10	20.00	11.10	6.70
硼酸	0.16	0.16	0.30	0.16	0.12

\*) 所有数量都相应于干燥层。

### 对比实施例 C1

向实施例 1 中所用的相同载体上涂敷标准氧化钡溶液, 以形成干燥涂布量为 20g/m<sup>2</sup>的下层。然后在下层上提供量为 30 g/m<sup>2</sup>的上层 1B。





### 对比实施例 C2

向实施例 1 中所用的相同载体上提供量为 15 g/m<sup>2</sup> 的下层 3A 和具有以下组成的上层(20 g/m<sup>2</sup>):

上层/对比实施例 C2	
二氧化硅, 平均粒径 300nm, 比表面: 23.6m <sup>2</sup> /g	88.74 重量% <sup>*)</sup>
聚乙烯醇, 皂化值: 98mol%(Airvol® 350)	11.10 重量%
硼酸	0.16 重量%

<sup>\*)</sup>所有数量相应于干燥层。

### 对比实施例 C3

向实施例 1 中所用的相同载体上提供量为 15 g/m<sup>2</sup> 的如下的下层和量为 20 g/m<sup>2</sup> 的上层 1B:

下层/对比实施例 C3	
硫酸钡, 平均粒径: 0.7-1.2µm	69.1 重量% <sup>*)</sup>
碳酸钙, 平均粒径: 10µm	17.30 重量%
明胶, 140±20 Bloom	13.30 重量%
chromalaun	0.20 重量%
TAF/甲醛	0.10 重量%

<sup>\*)</sup>所有数量相应于干燥层。

根据实施例 1-10 和对比实施例 V1-V3 获得的记录材料的试验

用喷墨彩色打印机 Epson 740 和相应油墨以 720 DPI(每英寸打印点数)打印记录材料。

测试所打印的图像的颜色密度、干燥时间、渗出和耐擦性。

用 Dr. Lange 生产的三角光泽度测定装置在 60°测定角度下测定未打印材料的光泽度。

用 X-Rite 密度计 428 型测定青色、品红色、黄色和黑色的颜色密度。

用肉眼以级别 1-5(良好到差)评价在颜色相邻区域的边缘的油墨的运转情况。

通过用白布擦打印的图像，以测试耐擦性。分别对每一种颜色进行该试验并用肉眼以级别 1-5(“1”-在布上没有察觉到颜色残留，“5”-用肉眼可以看到浓的颜色残留)评价。

按以下测定打印材料的干燥性能:

打印一 A5 图像。当打印机一完成打印，就移去打印并尝试在图像上轻轻擦拭一手指以弄脏。如果用肉眼看不到明显变脏的图像，将干燥时间归为<10 秒。

试验结果

	颜色密度				干燥性能	渗出 (记录)	耐擦性	光泽度
	青色	品红色	黄色	黑色				
1	2.78	1.83	1.57	2.76	<10 秒	2	1	32
2	2.79	1.81	1.55	2.77	<10 秒	1.5	1	33
3	2.70	1.74	1.47	2.66	<10 秒	1.5	1	31
4	2.80	1.88	1.66	2.82	<10 秒	1	1	38
5	2.79	1.87	1.65	2.80	<10 秒	1	1	36
6	2.84	1.92	1.69	2.85	<10 秒	1	1	38
7	2.79	1.82	1.56	2.75	<10 秒	1	1	32
8	2.71	1.77	1.52	2.65	<10 秒	1	1	20
9	2.76	1.81	1.59	2.76	<10 秒	1	1	30
10	2.65	1.82	1.68	2.66	<10 秒	1	1	31
C1	2.53	1.71	1.45	2.47	<30 秒	3	2	24
C2	2.05	1.33	1.27	2.05	<10 秒	1	1	5
C3	2.53	1.65	1.31	2.34	<20 秒	2	2	12