

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B41M 1/36

G03G 7/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94118211.8

[45]授权公告日 2000年9月27日

[11]授权公告号 CN 1056807C

[22]申请日 1994.11.4 [24]颁证日 2000.7.14

[21]申请号 94118211.8

[30]优先权

[32]1993.11.4 [33]JP [31]275521/1993

[73]专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 坂木守 铃木章雄 高桥正义

下村义信 竹内达夫 高田吉宏

片山正人

[56]参考文献

GB2211866 1989.7.12 D21H3/78

JP4-353862 1992.12.8 G03G7/00

审查员 26 59

[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

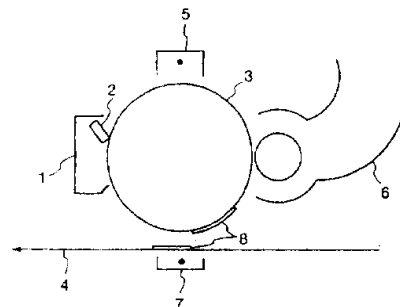
代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 印刷纸及用其成象的方法

[57]摘要

本发明提供了一种印刷纸,是一种在基纸的印刷表面含有阳离子化合物的中性纸并且表面pH在6.0—7.5范围内。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种中性印刷纸, 包括基纸和涂覆于基纸印刷表面的阳离子化合物和淀粉, 该纸张的表面 pH 值为 6.0 至 7.5 范围内, 并且该纸张的 stoeckigt 上浆度在 16 秒 - 40 秒范围内, 其中所述的阳离子化合物降低了所述基纸的 pH 值。

2. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中所述的阳离子化合物选自聚乙烯胺, 聚丙烯胺, 聚二丙烯胺、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和它们的盐, 阳离子改性的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺, 阳离子化的羟乙基纤维素, 以及阳离子化的淀粉。

3. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸具有 $10^9 \sim 10^{12} \Omega$ 的表面电阻。

4. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸的定重为 $60 - 90 \text{g/m}^2$ 。

5. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸的密度为 $0.6 - 0.8 \text{g/m}^3$ 。

6. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸在水平方向的刚性为 $50 - 100 \text{cm}^3/100$ 的范围内。

7. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸在垂直方向的刚性为 $25 - 100 \text{cm}^2/100$ 。

8. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸的白度不低于 75%。

9. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中该纸的不透明度不低于 80%。

10. 根据权利要求 1 的印刷纸, 其中所述基纸含高龄土作填料, 并且用松香胶作上浆剂。

11. 一种成象方法，包括下面步骤，用调色剂通过显影装置将静电图象显影，通过转印装置将显影在光敏元件上的调色剂图象转印到转印接受材料上，用一对辊子通过热和/或压力的作用将形成在转印接受材料上的图象定影形成定影图象，所说的转印接受材料是如权利要求 1 至 10 的任意项定义的印刷纸。

12. 一种成象方法，是通过将一种包含染料、低沸点溶剂、不挥发溶剂和含氮化合物的油墨打印在印刷纸上进行印刷的喷墨打印方法，其中所说的印刷纸是权利要求 1 至 10 的任意项定义的印刷纸。

13. 根据权利要求 12 的成象方法，其中在所述的喷墨打印方法中通过向油墨施加热能由打印喷嘴喷射油墨滴。

14. 一种制备中性印刷纸的方法，包括以下步骤：

提供一种基纸，

向所述基纸涂覆一种涂层溶液，该涂层溶液包括一种阳离子化合物，并且其 pH 值小于基纸的 pH 值。

15. 一种成象方法，包括下面步骤，用调色剂通过显影装置将静电图象显影，通过转印装置将显影在光敏元件上的调色剂图象转印到转印接受材料上，用一对辊子通过热和/或压力的作用将形成在转印接受材料上的图象定影形成定影图象，所说的转印接受材料是通过如权利要求 14 所述方法制备的印刷纸。

16. 一种成象方法，是通过将一种包含染料、低沸点溶剂、不挥发溶剂和含氮化合物的油墨打印在印刷纸上进行印刷的喷墨打印方法，所说的印刷纸是通过如权利要求 14 所述方法制备的印刷纸。

说 明 书

印刷纸及用其成象的方法

本发明涉及基于中性纸并在用作静电复印调色剂转印纸(*toner-transfer paper*)时表现出优良特性的印刷纸,还涉及用这种印刷纸通过静电复印成象的方法。

本发明进一步涉及基于中性纸并能够在喷墨打印时形成清晰图象的印刷纸,还涉及用这种印刷纸通过喷墨打印成象的方法。

静电复印机通过用下面步骤进行印刷的复印机得到示范:用暂时充电器对光敏元件进行充电;将光敏元件暴露在光下形成潜影;用单或双组分类型的显色剂将潜影显影,将调色剂影象从光敏元件转印到用调色剂转印充电器从外面送进的印刷纸上,使用定影辊等通过热和/或压力的作用将转印的调色剂定影在印刷纸上,从而获得最终复制的图象。

对用于这样的复印机的转印纸要求其有如下性质:

(1)最优的表面电阻和最佳的表面平滑度并有满意的调色剂转印性质。

(2)调色剂定影性质优良,

(3)纸屑形成较少,即不会由于形成的纸屑粘在光敏元件、充电辊等上引起图象的缺陷。

(4)形成的灰尘(填料等)不会引起光敏元件、送纸辊、定影辊的擦伤和磨损。

(5)受热作用后不会产生卷曲,

(6)湿度变化不会引起纸的尺寸的变化,

(7)低的刚性,和最优的表面摩擦系数和优良的可传送性。

近年来,由于纸张的保存和其它方面的原因,中性纸被广泛使用用于代替传统的酸性纸。日本专利申请公开 No. 59-191068 公开了适合于静电复印的调色剂转印纸。

另一方面,由于很容易实现高速印刷、彩色印刷和高密度印刷,喷墨打印系统日益引人注目,因此喷墨打印装置已被广泛使用。更具体地说,对单色印刷和商业彩色印刷,要求喷墨打印适合于印在办公室备有的廉价普通纸上,而不是印在专用的喷墨打印纸上。

现在还不知道有适合喷墨打印的调色剂转印纸。

当调色剂转印纸(中性纸)用于喷墨打印时,存在诸如下面的缺点:油墨定影性能不够,由于使用水溶性印刷介质因此耐水性不够,颜色介质的着色力不够。

本发明旨在提供一种包括中性纸作为基材并满足静电复印调色剂转印纸要求的印刷纸,更具体地说,具有适合于静电复印的优良的调色剂定影性质,并且也适用于喷墨打印而没有上述的缺点。

本发明还想提供一种通过静电复印或喷墨打印在前述的印刷纸上成象的方法。

上述目的可以通过本发明得到实现。

根据本发明,提供了一种印刷纸,它是一种在基纸的印刷表面上包含了阳离子化合物并且具有在 6.0—7.5 范围内的表面 pH 值的中性纸。印刷纸用一种包含了降低基纸表面 pH 值的物质的材料涂覆,并且其 *Stoeckigt* 上浆度在 16—40 秒的范围内。

根据本发明,还提供了成象方法包括下面步骤:用调色剂通过显象装置将静电图象显影;通过转印装置将显影在光敏元件上的调色剂影象转印到接受转印材料上,通过一对辊子在热和/或压力的作用下将形成在接受转印材料上的图象定影形成定影的图象,其中的接受转印材料就是上述的印刷纸。

根据本发明,还提供了另一种成象方法,是一种通过将包含染料、低沸点溶剂、不挥发溶剂和含氮化合物的油墨打印到上面定义的印刷纸上来进行印刷的喷墨打印方法。

图 1 图示了静电复印机的印刷装置的一个实施例。

图 2 图示了静电复印机的定影装置的一个实施例。

经过深入的研究,本发明的发明人发现基于中性纸,通过精压涂层方法在其表面上涂覆阳离子树脂并调整表面 pH 值到特定范围的调色剂转印纸具有优良的静电复印性能,更具体地说是调色剂定影性能,并且还具有优良的喷墨打印特性例如高防水性的印刷图象,

足够的油墨定影性质和着色剂的足够的着色能力。

用于本发明的印刷纸是通过传统的造纸方法从 *LBKP*、*NBKP* 等代表的化学纸浆、上浆剂和填料作为主要组分和另外需要的造纸辅助剂来制造的。纸浆可以是机械纸浆、再生的废纸或它们的组合。

上浆剂包括松香胶，烷基乙烯酮二聚物、链烯基琥珀酸酐、石油树脂胶、表氯醇、丙烯酰胺等。

填料包括碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化钛等。

在制造本发明的印刷纸时，分散上述材料后制得纸浆的 *pH* 值被调整为 7 或更高，这是由于在上浆剂中未使用硫酸铝，或者使用的硫酸铝尽可能少。

为了改善表面强度和纸的书写质量，本发明的印刷纸是通过用淀粉等对上面制得的纸进行精压涂层处理而得到的。

在本发明中印刷纸的表面 *pH* 值最后是通过前述的精压涂层方法来调节的。为了将 *pH* 值调节到上述范围内，精压涂层溶液最好包含一种降低基纸表面 *pH* 值的物质，优选是一种阳离子化合物。

本发明中阳离子化合物是指在其主链或支链上有一个例如伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵离子、吡啶基、吡啶鎓、咪唑基、咪唑鎓、铈、镧等的官能基团的化合物，最好是它们的强酸盐。这样的阳离子化合物包括：阳离子乙烯基化合物的均聚体例如聚乙烯胺、聚丙烯胺、聚二丙烯胺、聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和它们的盐；和阳离子改性的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮，聚丙烯酰胺等，这种改性是通过上述

功能性乙烯基单体与另外的乙烯基单体部分共聚而完成的；以及阳离子化的羟乙基纤维素和阳离子化的淀粉。

本发明印刷纸的性质控制如下：

表面电阻在 $10^9-10^{12}\Omega$ 的范围内。超出这个范围的表面电阻导致调色剂转印不完全，在印刷的空白部分产生调色剂污点，即所谓的成雾(*fogging*)。

考虑到纸的传送性和卷曲倾向，控制纸的单位织物重量在 $60-92\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内，纸的密度在 $0.6-0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，在造纸时湿纸卷的含水量在 $3.5-7\%$ (重量)的范围内，水平方向的刚性为 $50-100\text{cm}^3/100$ 的范围内，而垂直方向的刚性为 $25-100\text{cm}^2/100$ 。

纸的白度不低于 75% ，不透明度不低于 80% 。

表面电阻是根据 *JIS-C-2111*($20^\circ\text{C}/65\%\text{RH}$)测定的，单位织物重量是根据 *JIS-P-8124*、密度是根据 *JIS-P-8118*、含水量是根据 *JIS-P-8127*，刚性是根据 *JIS-P-8143*、白度是根据 *JIS-P-8123*、而不透明度是根据 *JIS-P-8138* 来测定的。

本发明的印刷纸的 *Stoeckigt* 上浆度最好在 $16-40$ 秒的范围内。当 *Stoeckigt* 上浆度低于 16 秒的印刷纸用于喷墨水打印时，油墨容易在纸的表面渗开，印的点容易产生毛边，印刷好的线容易加宽，有损于了印刷字符的质量。另一方面，当印刷纸的 *Stoeckigt* 上浆度高于 40 秒时，其吸墨性不好，因此在印刷部分的油墨干燥需要很长时间，并且在油墨干之前印刷图象的质量容易由于油墨被涂抹而受

到损坏。

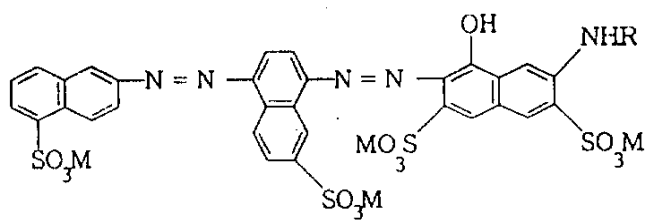
图 1 图示了静电复印机印刷装置的一个实施例。光敏元件 3 通过暂时充电器 5 充电。然后充电的光敏元件暴露在图象样子的光中形成潜象。用装在显影器 6 上的单或双组分类型的调色剂 8 作显影手段将潜象显影为调色剂影象。通过转印充电器 7 作转印装置,将光敏元件上的调色剂影象转印到从外面传送进来的印刷纸 4 上。然后,通过图 2 所示作为调色剂的定影装置 13 在温度和/或压力的作用下将印刷纸 4 上的调色剂图象定影,定影装置 13 有一对压辊 9 和 10 (或一个压辊和一条皮带)。这样就获得了最终复制的图象。在转印过程中,未定影的调色剂和由印刷纸 4 形成的纸屑通过一个安装在转印步骤后的清洗装置 1 除去以便清洗光敏元件 3。在通过用清洗元件 2 (例如:清洗刮片)与光敏元件 3 接触而清洗光敏元件以后,又将光敏元件的表面重新置于充电步骤等。在图 2 所示的定影装置 13 中,通过清洗元件 11 的接触将定影辊 9 上未定影的调色剂和转印纸 4 上的纸屑清除,同时还用一种脱模剂例如硅油涂覆在辊上。下面将描述喷墨打印系统。在喷墨打印系统中,油墨从喷嘴有效喷射在置于油墨射程内的印刷纸上。一个典型的实施例公开在日本专利申请公开:No. 54-59936 上,油墨受热沸腾发生体积的急剧改变,状态的改变提供了使油墨从喷嘴喷射出来的驱动力。

用于喷墨打印的油墨包含作为印刷剂的水溶性染料,例如直接染料(*direct dyes*)、酸性染料、碱性染料、活性染料和食用色料等,分

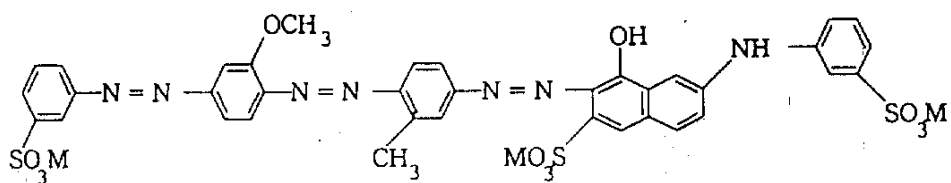
散染料、颜料等。其中酸性染料和直接染料被广泛使用。这样的印刷剂在油墨中的含量大约为油墨的 0.1—20% (重量)。油墨的溶剂通常是水或水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。特别优选的溶剂是包含水和水溶性有机溶剂的混合溶剂, 包含多羟基醇和可以有效防止油墨干燥的类似物。包含酸性染料或直接染料的油墨通常包含用作染料溶解助剂的含氮化合物例如氨(铵离子)、尿素或尿素的衍生物、氨基醇、烷基胺和氨基酸。

本发明的印刷纸具有用于单色型喷墨打印的适应性。特别适用于使用包含下面所列的黑色染料和作为溶解助剂的含氮化合物的印刷系统。

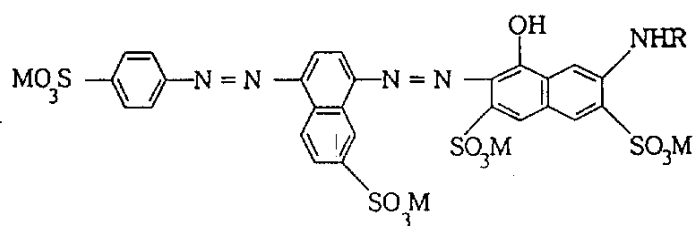
(1)



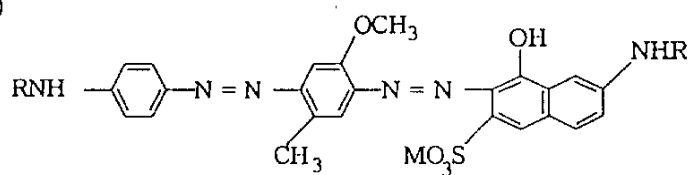
(2)



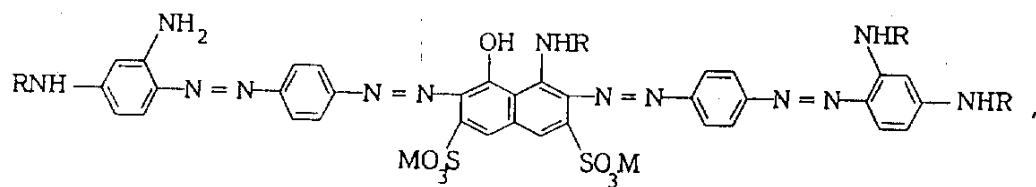
(3)



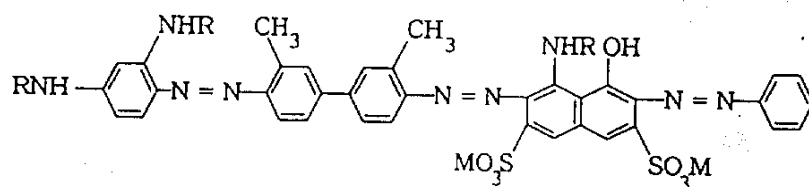
(4)



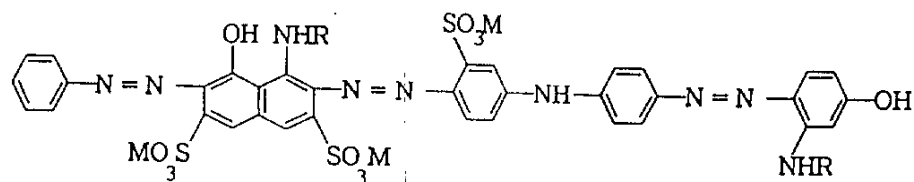
(5)



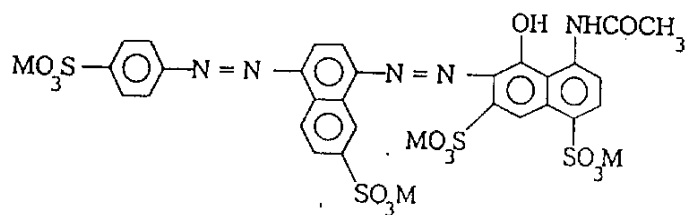
(6)



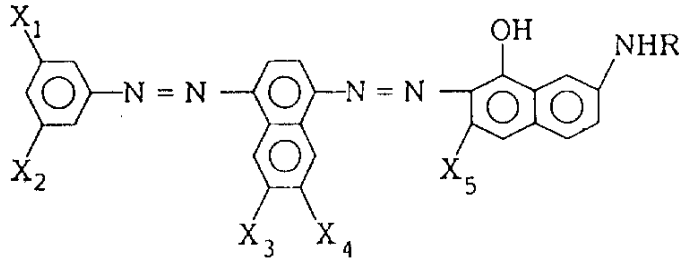
(7)



(8)



(9)



在结构式中, M 是 Na 或 Li ; R 是 H 或烷基; X_1 到 X_5 各自独立为 H , SO_3Y_1 或 $COOY_2$, Y_1 和 Y_2 各自独立地为 Na , Li , K 或 NH_4 。

通过参考实施例将对本发明进行更详细的描述。在下文中,份是指重量份(除非未添加)。

印刷纸(1)的制备

将 90 份 $LBKP$ 和 10 份 $NBKP$ 的混合物用作纸浆料,对混合物进行打浆处理,然后加入碳酸钙作为填料(*Escalon*,由 *Sanko Seifun K. K.* 制造),并加入烷基乙烯酮二聚物和阳离子淀粉作添加剂。对混合物进行传统方式的造纸处理获得了单位织物重量为 $64g/m^2$ 和 *Stoeckigt* 上浆度为 18 秒的基纸片。对这种基纸,将 2% 氧化的淀粉水溶液用作涂层溶液进行精压涂层处理制得印刷纸 1。此外,印刷纸 2 至 4 也是使用下面提到的各个组成的精压涂层溶液通过精压制得的。印刷纸表面的 pH 值列于表 1。

印刷纸(2)的制备

印刷基纸以和上面相同的方式制得,只是将高岭土用作填料并

用中性的松香胶 (*Sizepine NT*, 由 *Arakawa Kagaku K. K.* 制造) 代替烷基乙烯酮二聚物。基纸的单位织物重量为 67g/m^2 , *Stoeckigt* 上浆度为 16 秒。在基纸片上, 涂覆与印刷纸 1 一样的涂层溶液得到印刷纸 5。然后使用具有下面组成的精压涂层溶液通过精压涂层工艺, 得到印刷纸 6 至 8。各种纸片的表面 pH 值列于表 1。

用于印刷纸 2—4 的精压涂层溶液组成

氧化的淀粉 (<i>MS-3800</i> , 由 <i>Nippon Shokuhin K. K.</i> 制造)	2 份
聚胺碱 (<i>PAS-H</i> , 10L 由 <i>Nittobo K. K.</i> 制造)	X 份
水	98-X 份

印刷纸 2: $X=0.06$

印刷纸 3: $X=0.2$

印刷纸 4: $X=1.5$

用于印刷纸 6—8 的精压涂层溶液组成

氧化的淀粉 (<i>MS-3800</i> , 由 <i>Nippon Shokuhin K. K.</i> 制造)	2 份
聚烯丙基胺盐酸化物 (<i>PAAHCL</i> , 10L 由 <i>Nittobo K. K.</i> 制造)	X 份
水	98-X 份

印刷纸 6: $X=0.04$

印刷纸 7: $X=0.1$

印刷纸 8: $X=1$

静电复印适用性的评价:

静电复印适用性是通过使用具有图 1 和图 2 所示的成象装置和定影装置的复印机 NP-9800 和彩色复印机 CLC-550 (对应的商标名、由 Canon K. K. 制造) 形成的复印图象的质量来评价的。评价结果列于表 2 并分三级:

a: 好 (色调、色彩重复性和着色性好)

b: 一般

c: 差 (着色模糊、有空白部分)

喷墨打印适用性的评价:

喷墨打印适用性是使用下面的油墨通过一个喷墨打印装置的印刷来评价的, 这个喷墨打印装置包括每毫米有 14 个打印喷嘴的油墨喷射打印头, 是由热能的作用来喷射油墨滴的。使用的油墨和评价的项目列于下面:

油墨组合物

染料	3 份
甘油	6 份
乙醇	6 份
尿素	6 份
水	79 份

油墨 I: 使用具有上述例举的结构式 (9) 的染料 (在结构式中, X_1 是 $5-\text{COONH}_4$; X_2 是 $3-\text{COONH}_4$; X_3 和 X_4 是 H ; R 和 X_5 是 H)。

油墨Ⅱ：使用具有上述列举的结构式(1)和结构式(2)的染料的混合物(混合比:1:1)(在结构式中:M是Li;R是H)。

评价项目:

(1)图象密度:

通过使用前述的印刷装置得到了黑色实体印刷图象,用 *MacBeth* 密度计(CRD-918)测定了实体印刷的密度。

(2)耐水性:

使用前述的印刷装置进行印刷。印刷后1个小时,将印刷字符浸在自来水里3秒钟并自然干燥。干燥后,评价耐水性分为四级:

A:未观察到图象的改变;

B:在印刷区未观察到改度,未印刷区观察到轻微的毛边(释放的染料重新又附着上去);

C. 印刷区渗开,未印刷区明显有毛边;

d. 印刷字符不可辨认。

(3)黑色色调(*Black color tone*):

A:在与图象密度测量的相同印刷区域辩认为黑色;

B:中等(比A次但比C好);

X:印刷区被辩别为是深褐色。

(4)字符质量:

A:尺寸为 $3 \times 3\text{mm}$ 的印刷字符“a、b、c”有清晰的边缘;

X:上面印刷的字符边缘不清晰,或不可辨认。

(5)耐摩擦性:

印刷 15 秒钟以后,在 $40\text{gf}/\text{cm}^2$ 载荷下用 *Silbon C* 纸(商标名)擦拭印刷字符。

A:未观察到涂抹

X:观察到涂抹。

本发明的印刷纸是有上述优良性能并适用于静电复印机的中性纸制成的,进一步通过含阳离子化合物的强酸盐的精压涂层溶液将表面 pH 值调节为 $6.0-7.5$ 。这样的调色剂转印纸满足不同的静电复印适用性并有很好的调色剂定影性能和纸的传送性。

此外,本发明的印刷纸对单色或多色喷墨打印也有很好的适用性,表现为对印刷介质的极好的着色性,得到的图象有足够的密度和黑色色调。更具体地说,本发明的印刷纸与传统的具有较高表面 pH 值的中性纸(其图象耐水性和黑色色调不够)相比是令人满意的。

表 1

印刷纸 编号	表面 pH值	上浆度 (秒)	EPG* 适用性	喷墨打印适用性										整体 评价	备注**
				油墨 I					油墨 II						
				图象 密度	耐水性	色调	字符 质量	耐磨 擦性	图象 密度	耐水性	色调				
1	8.6	18	C	1.38	C	X	A	A.	1.34	x	x	x	不好	CE-1	
2	7.3	18	b	1.42	B	B	A	A	1.38	C	C	B	好	E-1	
3	6.5	18	a	1.43	B	A	A	A	1.38	B	C	A	好	E-2	
4	4.6	18	a	1.22	B	X	A	A	1.18	B	C	B	不好	CE-2	
5	8.0	16	C	1.41	C	B	a	a	1.37	C	X	A	不好	CE-3	
6	7.2	16	a	1.41	B	A	A	A	1.36	B	B	A	好	E-3	
7	6.2	16	a	1.39	A	A	A	A	1.33	A	B	A	好	E-4	
8	3.6	16	a	1.26	A	X	A	A	1.21	A	B	X	不好	CE-4	

* 静电复印适用性

** E-1: 实施例号, CE-1: 对比实施例号

图 1

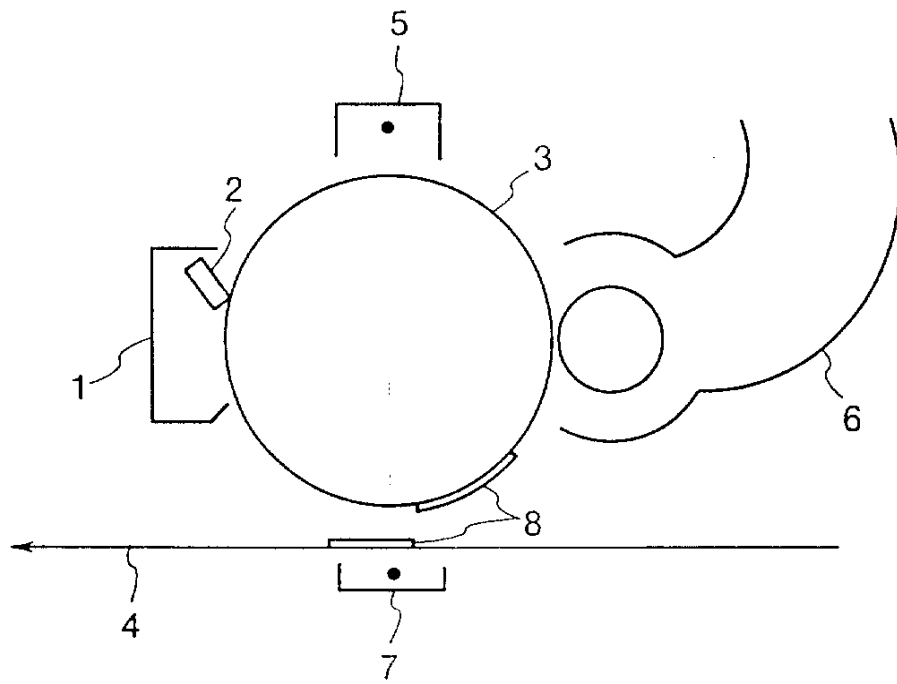


图 2

