

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819603.4

[51] Int. Cl.

*B29C 55/00 (2006.01)*

*B29C 67/20 (2006.01)*

*B32B 5/18 (2006.01)*

*B41M 5/00 (2006.01)*

*G03G 7/00 (2006.01)*

*B29K 23/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100411857C

[22] 申请日 2003.4.21 [21] 申请号 03819603.4

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 21 [33] US [31] 10/176,556

[86] 国际申请 PCT/US2003/012398 2003. 4. 21

[87] 国际公布 WO2004/000531 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2005. 2. 18

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 约翰·M·塞巴斯蒂安

罗伯特·D·泰勒 玛丽·R·布恩

罗伯特·S·科迪

史蒂芬·P·普洛斯基

[56] 参考文献

US3783088A 1974. 1. 1

US6025058A 2000. 2. 15

US4359497A 1982. 11. 16

CN1335946A 2002. 2. 13

审查员 王 华

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 45 页 附图 2 页

[54] 发明名称

双轴取向油墨接受性介质

[57] 摘要

本发明提供了一种包括双轴取向、熔融加工图像接受膜的图像接受介质。该膜包含 a) 至少一种半结晶聚合物组分和至少一种吸墨聚合物组分的不混溶共混物和 b) 至少一种无机填料。该图像接受介质可进一步包括一个或多个其它的层如支撑或粘合剂层。

1. 一种包括多孔、双轴取向熔融加工的图像接受膜层的用于溶剂基喷墨油墨的图像接受介质,该层包含a)半结晶聚丙烯聚合物组分和吸墨聚合物组分的不混溶共混物和b)无机填料,其中所述的吸墨聚合物组分选自:

乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物;

酸和丙烯酸酯改性的乙烯和乙酸乙烯酯共聚物;

甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯或甲基丙烯酸异冰片酯的共聚物;

甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸丁酯的共聚物; 和

甲基丙烯酸异丁酯聚合物,

其中空隙含量至少是30%。

2. 权利要求1的图像接受介质, 其中所述吸墨聚合物的倾斜油墨痕迹试验值为0.75~2.0。

3. 权利要求1的图像接受介质, 其中所述三元共聚物包含50%~80% 乙烯单体; 10%~30% 乙酸乙烯酯单体; 和4%~15% 一氧化碳单体。

4. 权利要求1的图像接受介质, 其中所述油墨接受性聚合物组分的含量相对不混溶性聚合物共混物的重量是2~40wt%。

5. 权利要求1的图像接受介质, 包括所述半结晶聚丙烯聚合物组分的连续相和所述吸墨聚合物组分的非连续相。

6 权利要求1的图像接受介质, 其中所述双轴取向度是5X~100X的总拉伸比。

7. 权利要求1的图像接受介质, 进一步包括支撑层。

8. 权利要求1的图像接受介质，具有表面空隙，其中表面空隙的平均尺寸为10~70微米。

9. 一种用喷墨打印机打印的方法，包括将溶剂基喷墨油墨喷射到权利要求1~8任一项的图像接受介质上的步骤。

10. 一种成像图形膜，包括权利要求1~8任一项的图像接受介质，在所述图像接受介质的表面上具有喷墨图像。

## 双轴取向油墨接受性介质

### 本发明的领域

本发明涉及可接受溶剂基喷墨油墨的膜和打印到这些膜上的方法。更具体地,本发明涉及可接受溶剂基喷墨油墨的熔融加工膜和打印到这些膜上的方法。可制成各种聚合物片材,包括各种用于指示的片材和用于广告和宣传显示的图形膜。

### 本发明的背景

各种打印方法已经用于各种片材材料的成像。常用的打印方法包括凹版,胶版,柔性记录,平版打印,电记录,电子照相(包括激光打印和静电复印),离子沉积(也称作电子束成像(EBI)),磁记录,喷墨打印,丝网打印,和热传质。有关这些方法的更详细信息可从标准打印教科书中得到。

本领域普通技术人员知晓这些各种打印方法之间的差异并认识到,在一种打印方法中带来高图像质量的油墨和接受基材的组合通常对于另一打印方法表现出完全不同的图像质量。例如,在接触打印方法如丝网打印中,叶片推断油墨行进并润湿接受基材。通常由于油墨与基材的接触角随后凹陷而产生图像缺陷。在非接触打印方法,如喷墨打印时,各个油墨滴仅沉积在表面上。为了实现良好的图像质量,油墨滴需要铺展,结合,并形成基本上均匀的平坦膜。该工艺需要油墨和基材之间的低前进接触角。对于任何给定油墨/基材组合,前进接触角通常明显大于后退接触角。因此,在用接触方法如丝网打印进行打印时带来良好的图像质量的油墨/基材组合通常在用非接触打印方法如喷墨打印进行成像时表现出不足的润湿作用。不足的润湿导致各个油墨滴在基材表面上的低径向扩散(也称作"墨点增高"),低颜色密度,和成带作用(如,每排墨滴之间的间隙)。

丝网打印和喷墨打印之间的另一重要的差异是油墨的物理性能。丝网打印油墨组合物通常包含超过40%的固体且粘度比喷墨打印油墨的粘度高至少两个数量级。丝网打印油墨一般不容易稀释成适用于喷墨打印。大量低粘度稀释剂的加入明显降低油墨效果和性能,尤其耐久性。另外,用于丝网打印油墨的聚合物通常具有高分子量和具有明显弹性。相反,喷墨油墨组合物通常是牛顿性质的。

喷墨打印由于其良好的分辨率,柔韧性,高速,和可普及性而正成为可选的数字打印方法。喷墨打印机通过将密集墨滴的受控图案喷射到接受基材上而操作。通过选择性地调节墨滴的图案,喷墨打印机可得到各种各样的打印特点,包括文本,图形,全息图,和类似物。最常用于喷墨打印机的油墨是水基或溶剂基的。水基油墨需要多孔基材或具有能够吸收水的特殊涂层的基材。

#### 本发明的综述

一方面,本发明提供了一种包含多孔,空化,熔融加工的图像接受膜层的图像接受介质,该层包含a)半结晶聚合物组分和至少一种吸墨聚合物组分的不混溶共混物和b)至少一种无机填料。该图像接受介质可进一步包括一层或多层附加层如支撑或粘合剂层。图像接受介质是一种适用于非接触喷墨打印方法的基材,和也可用于接触打印方法。本发明提供了一种具有例如通过密度测量法测定的良好颜色密度,和例如通过打印成排的具有交替颜色的平行线而测定的良好分辨率,尤其双色分辨率的图像接受介质,其中第一颜色的线以400%油墨沉积量(即通过喷墨打印机四次流过)下打印和第二颜色的线在200%油墨沉积量下打印,每个线以五分之一英寸的厚度打印,且这些线容易通过眼镜分辨和不会彼此渗色。本文所用的"油墨沉积量"是指每单位线长度传输至基材表面上的油墨的量。

吸墨聚合物组分可使用倾斜油墨痕迹试验进行选择。简要地,试验值是墨滴在倾斜试验基材上移动的距离与在聚(氯乙烯)基材上的距

离的比率。在该试验中,代表吸墨聚合物的膜被安装在倾斜基材上,将墨滴(通常10微升)施用到其上并测定墨滴流下倾斜表面的距离。该测定距离随后与在对照用聚(氯乙烯)基材上测定的距离比较。有用的吸墨聚合物组分通过以下等式定义:

$$IT\#=Y/X=0.75\text{至}2.0,$$

其中"IT#"是倾斜油墨试验值,X是液滴在倾斜聚(氯乙烯)基材上移动的距离和Y是在代表吸墨聚合物组分基材上移动的距离。

已经发现如果倾斜油墨试验值低于0.75,那么最终图像接受性介质的颜色密度差,结果油墨的溶剂太快地被吸收。相反,如果倾斜油墨试验值大于2.0,最终图像接受性介质的分辨率差,结果吸墨聚合物没有对油墨溶剂的亲合性。优选,倾斜油墨试验值是0.9至1.25。

根据以上描述可以理解,代表吸墨聚合物组分使用用于特殊打印工艺的特定油墨进行试验,而且可根据所用的油墨选择不同的吸墨聚合物组分。例如,在喷墨打印工艺中,喷墨打印油墨用于评估代表吸墨聚合物组分。另外,包含聚合物共混物的吸墨聚合物组分也可使用倾斜油墨痕迹试验进行试验。

尽管许多聚(氯乙烯)膜可用作评估代表吸墨聚合物组分时的对照物,已经发现试验结果,即X值的差异一般较小,不同的市售膜相差低于10%。一种有用的对照膜是3M 180-10商业图形乙烯基膜,得自3M Company。另一有用的对照膜是MPI 1005乙烯基膜,得自Avery-Dennison Graphics Div.,有关倾斜油墨痕迹试验的其它细节在实验部分中提供。

许多有用的吸墨聚合物组分的所述吸收性添加剂的Hildebrand溶解度参数在油墨溶剂的约 $3.1(\text{MPa})^{1/2}$ 内,其中图像接受层的油墨溶剂吸收比单独的半结晶聚合物组分膜高至少50%。

另一方面,本发明进一步包括一种图像接受介质,包括双轴取向,熔

融加工图像接受膜,该膜包含a)半结晶聚合物组分,吸墨聚合物组分的至少一种不混溶共混物和b)至少一种无机填料。吸墨聚合物组分是,例如,乙烯乙酸乙烯酯-一氧化碳三元共聚物。这种结构的图像接受介质可进一步包括一层或多层附加层如支撑或粘合剂层。

另一方面,本发明提供了一种用喷墨打印机进行打印的方法,包括将溶剂基喷墨油墨喷射到包括双轴取向,熔融加工图像接受层的图像接受介质上的步骤,该层包含a)半结晶聚合物组分,吸墨聚合物组分的至少一种不混溶共混物和b)至少一种无机填料。

另一方面,本发明提供了一种成像油墨接受介质,包含其上打印有图像的本发明图像接受层。本发明制品可用于作用于指示和图形膜的中间或最终产品。

#### 附图的简要描述

图1是实施例1的油墨接受性制品的表面的扫描电子显微图(SEM)数字图像。

图2是实施例1的图像接受介质的横截面数字图像。

图3是实施例10的油墨接受性制品的表面的扫描电子显微图(SEM)数字图像。

图4是实施例11的油墨接受性制品的表面的扫描电子显微图(SEM)数字图像。

#### 本发明的详细描述

在一个实施方案中,本发明提供了一种包括单个可挤出图像接受膜层的图像接受介质。图像接受层是可接受溶剂基喷墨油墨的层。"溶剂基"是指非水的。该图像接受性介质包含a)半结晶聚合物组分,吸墨聚合物组分的不混溶共混物和b)无机填料。在一个实施方案中,图像接受介质包括一个具有两个主表面的可有可无的支撑层和粘结,粘附或以其它方式固定至支撑层上的图像接受层。视需要,该介质可进一步包括

用于将介质固定至另一基材上的粘合剂层。

在不混溶性混合物中可用作第一聚合物组分的半结晶聚合物包括任何可熔融加工的结晶,半结晶或可结晶聚合物或共聚物,包括嵌段,接枝和无规共聚物。半结晶聚合物由无定形区域和结晶区域的混合物组成。结晶区域是更有序的且链段填充在结晶晶格中。如果结晶区域在聚合物熔化温度之上加热,那么分子变得不太有序或更无规。如果快速冷却,这种不太有序的特征被就地"冷冻"且所得聚合物据说是无定形的。如果慢慢冷却,这些分子可重新充填以形成结晶区域且该聚合物据说是半结晶的。一些聚合物保持无定形且没有结晶倾向。一些聚合物可通过热处理,拉伸或取向和通过溶剂诱导而变得半结晶,且这些工艺可控制结晶度。

可用于本发明的半结晶聚合物包括,但不限于此,高和低密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,聚丙烯,聚甲醛,聚(甲基戊烯),聚(对苯二甲酸乙二醇酯),聚(对苯二甲酸丁二醇酯),聚丁烯,和间同立构聚苯乙烯。

半结晶聚合物组分可进一步包含少量的相容的第二聚合物以向本发明接受性介质赋予所需性能。这些共混物的第二聚合物可以是半结晶或无定形的且用量使得该混合物保持与溶剂吸收性聚合物不相容。第二聚合物一般低于30wt%,基于半结晶聚合物组分的重量。例如,少量的线性低密度聚乙烯可被加入聚丙烯(如果用作半结晶聚合物组分)以提高接受性制品的柔软度和可垂性。可加入少量的其它聚合物,例如,用于增加挺度,耐开裂性,Elmendorff撕裂强度,伸长率,拉伸强度和冲击强度,这是本领域已知的。对任何这些其它聚合物的选择和加入到半结晶聚合物组分中的量不应对半结晶聚合物组分和吸墨聚合物组分的不混溶性有不利影响。

通常半结晶聚合物组分在图像接受性介质中的含量是约60至约98wt%,优选80至约92wt%,相对不混溶性聚合物共混物的重量。半结



晶聚合物组分的分子量应该选择使得该聚合物在处理条件下可熔融加工。对于聚丙烯和聚乙烯,例如,分子量可以是约5000至500,000和优选为约100,000至300,000。

吸墨聚合物增加对图像接受层的溶剂吸收性使得在打印过程中消除了油墨渗色和流动。"吸墨性"是指,聚合物溶胀和吸收油墨的溶剂组分。有用的吸墨聚合物与半结晶聚合物组分不相容和具有倾斜油墨痕迹试验值(IT#)0.75至2.0。吸墨聚合物组分可进一步具有在油墨溶剂的约 $1.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 至 $(3.1(\text{MPa}))^{1/2}$ 内的Hildebrand溶解度参数。"Hildebrand溶解度参数"是指表示为材料的内聚能量密度的平方根,具有单位(压力) $^{1/2}$ ,和等于 $(\Delta H - RT)^{1/2}V^{1/2}$ 的溶解度参数,其中 $\Delta H$ 是材料的摩尔蒸发焓, $R$ 是通用气体常数, $T$ 是绝对温度,和 $V$ 是溶剂的摩尔体积。Hildebrand溶解度参数针对溶剂在:Barton,A.F.M.,溶解度和其它内聚参数手册,第二版,CRC Press,Boca Raton,FL(1991)中,针对单体和代表性聚合物在聚合物手册,第三版,J.Brandrup & E.H.Immergut,Eds.John Wiley,NY,pp 519-557(1989)中,和针对许多市售聚合物在Barton,A.F.M.,聚合物-液体相互作用参数和溶解度参数手册,CRC Press,Boca Raton,FL(1990)中列表。

有用的吸墨性添加剂聚合物组分包括聚(甲基)丙烯酸聚合物如PARALOID和ACRYLOID聚合物(来自Rohm and Haas,Philadelphia,PA),和ELVACITE聚合物(来自Ineos Acylics,Cordova,TN);乙烯基聚合物如UCAR聚合物(来自 Union Carbide ,Danbury,CT,Dow Chemical Company的子分司);和聚苯乙烯聚合物如STYRON聚合物(得自Dow Chemical Company,Midland,MI)或苯乙烯/丙烯腈共聚物如LURAN(得自BASF,Mount Olive,NJ)。其它乙烯基/聚(氯乙烯)聚合物可得自BF Goodrich Performance Materials,Cleveland,Ohio, 和 BASF,Mount Olive,NJ。有用的(甲基)丙烯酸聚合物具有 $T_g$  90摄氏度或更低。

有用的(甲基)丙烯酸聚合物的具体例子包括甲基丙烯酸甲酯与丙

烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,或甲基丙烯酸异冰片基酯的共聚物(如,PARALOID DM-55,PARALOID B48N,PARALOID B66,ELVACITE 2550),甲基丙烯酸异丁基酯和甲基丙烯酸丁酯的共聚物(如,ELVACITE 2046),和甲基丙烯酸异丁酯聚合物(如,PARALOID B67)。有用的乙烯基和聚苯乙烯聚合物的具体例子包括UCAR VYHH,VMCC,和VAGH乙烯基聚合物(得自 Union Carbide );STYRON 478,663,678C,和693聚苯乙烯聚合物(来自Dow Chemical Company);和145D和148G聚苯乙烯聚合物(来自BASF,Mount Olive,NJ)。

丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,或甲基丙烯酸异冰片基酯共聚单体在甲基丙烯酸甲酯聚合物中的引入可降低所得(甲基)丙烯酸聚合物的溶解度参数使得该聚合物的溶解度参数更接近地与油墨中的溶剂体系相适应,这样为打印接受性共混物提供较快溶剂吸收。这些共聚单体到(甲基)丙烯酸聚合物的引入还通常降低(甲基)丙烯酸聚合物的玻璃转变温度,这也可有助于图像接受层的溶剂吸收。这些聚合物的组合也可用作吸墨聚合物。

一般,包含烯烃单体和足够量的至少一种极性单体(改性的烯烃树脂)的反应产物的共聚物提供所需油墨接受能力。有用的共聚物的具体例子包括乙烯和乙酸乙烯酯,一氧化碳,和丙烯酸甲酯的共聚物;酸和/或丙烯酸酯改性的乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物;和乙烯和任何两种极性单体,例如,乙酸乙烯酯和一氧化碳的三元共聚物。

其它有用的油墨接受性聚合物包括氨基甲酸乙酯和聚酯如热塑性聚氨酯和聚醚-酯弹性体。有用的热塑性氨基甲酸乙酯树脂包括MORTHANE PN343-200,MORTHANE PN 3429-218,MORTHANE PN 03-214, 和 MORTHANE L 425 181(来自 Rohm and Haas,Philadelphia,PA);ESTANE 58315 和 ESTANE 58271 和以品名 ELASTOLLAN购自BF Goodrich,Cleveland,OH的那些;TEXIN DP7-3006 和TEXIN DP7-3007(来自Bayer公司,Pittsburgh,PA);PELTETHANE 2354

和PELTETHANE 2355(来自Dow Chemical Company, Midland MI)。

有用的聚醚-酯树脂包括HYTREL G3548L;HYTREL G4078W;和HYTREL G4778(来自E.I.duPont De Nemours, Wilmington, DE)。其它有用的共聚酯树脂包括以品名EASTAR得自Eastman Chemical, Kingsport, TN的那些。

市售改性的烯烃树脂包括:BYNEL 3101, 酸-丙烯酸酯改性的乙烯乙酸乙烯酯共聚物;ELVALOY 741, 一种乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物;ELVALOY 4924, 一种乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物;ELVALOY 1218AC, 乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物;和FUSABOND MG-423D, 一种改性的乙烯/丙烯酸酯/一氧化碳三元共聚物(EVACO)。都得自E.I.duPont De Nemours, Wilmington DE。

这三种单体在三元共聚物中的量可以是约50%至约80%和优选约65%至约75%wt%的乙烯单体;约10%至约30%和优选约20%至约24%wt%的乙酸乙烯酯单体;和约4%至约15%和优选约8%至约10%的一氧化碳单体。

可与EVACO聚合物(通常为ELVALOY树脂)共混的其它聚合物可以是有效地与EVACO一起使用的任何聚合物,包括但不限于, 乙烯乙酸乙烯酯树脂, 乙烯(甲基)丙烯酸共聚物树脂, 聚乙烯树脂, 聚丙烯树脂, 离聚体, 乙烯丙烯酸甲酯树脂或酸改性的或酸/丙烯酸酯改性的乙烯乙酸乙烯酯树脂。丙烯酸酯树脂更广义地被公开为具有至少两个单烯属不饱和单体单元, 其中一个单体单元包含取代的烯烃(其中每个支链包含0至约8个碳原子)和其中一个其它单体单元包含非叔烷基醇的(甲基)丙烯酸酯(其中烷基基团包含1至约12个碳原子和可在烷基链中包括杂原子和其中醇可以是直链, 支链, 或环状性质的)。

第一单体单元的非限定性例子包括乙烯, 丙烯, 丁烯, 异丁烯, 己烯,

辛烯,和类似物。第二单体单元的非限定性例子包括甲基(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸乙基酯,(甲基)丙烯酸丁基酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸乙氧基乙酯,丙烯酸己酯,和类似物。在这些聚合物中,乙烯丙烯酸甲酯(EMAc)和乙烯丙烯酸乙酯(EEA<sub>c</sub>)由于其商业可用性而优选。聚合物可以是无规或嵌段共聚物。

优选,第一单体单元的碳原子数是2至约4且第二单体单元为4至约8,但碳原子数可相同或不同,且可使用不同的碳长度单体的混合物。

本发明聚合物在图像接受层中的量优选在图像接受介质的性能要求的限度内最大化。该量的优化需要进行常规工作。最佳量取决于图像接受介质的所需场合和目标成本。

如果油墨接受性聚合物组分包含两种或多种油墨接受性聚合物的共混物(如(甲基)丙烯酸酯共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物的共混物a),那么两者的共混重量比可以是100:0至约5:95和优选约85:15至约15:85和最优选约80:20至20:80,所需比率主要取决于与乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物共混的其它树脂的化学性能且本领域熟练技术人员可无需过多实验化而确定。

吸墨聚合物组分在图像接受层中的含量一般是约2至40wt%,优选8至20wt%,相对不混溶性聚合物共混物的重量。另外,吸墨聚合物的含量使得吸收性聚合物在半结晶聚合物的连续基质中,和在表面上形成离散的不连续的相。

在一个优选实施方案中,吸墨聚合物组分可包含两种或多种分别被选择成与半结晶聚合物组分不相容的吸墨聚合物的混溶性或不混溶性混合物。在尤其优选的实施方案中,这种混合物包含(甲基)丙烯酸酯共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,如前所述。

半结晶聚合物组分和吸墨聚合物组分选择成形成不混溶性混合物。本文所用的"不混溶性"是指具有有限的溶解度和非零界面张力的聚合物共混物,即其混合自由能大于零的共混物:

聚合物混溶性由热动态和动力学因素两者决定。非极性聚合物的通用混溶性预测因子是溶解度参数或Flory-Huggins相互作用参数上的差异。对于具有非特定相互作用的聚合物,如聚烯烃,Flory-Huggins相互作用参数可通过将溶解度参数差异配方乘以该因子而计算( $V/RT$ ),其中 $V$ 是重复单元的无定形相的摩尔体积, $R$ 是气体常数,和 $T$ 是绝对温度。结果,两种非极性聚合物之间的Flory-Huggins相互作用参数总是正数。

对于用于本发明的不混溶性聚合物共混物,半结晶聚合物组分和吸墨聚合物组分的相对量可选择使得第一半结晶聚合物组分形成连续相和第二吸收性聚合物组分形成非连续相。每种聚合物的相对量可宽泛地变化,但一般吸墨性组分在组合物中的量是2wt%至40wt%,更优选8wt%至20wt%,相对不混溶性聚合物共混物。

在这些结构中,吸墨性组分的量影响最终膜性能。一般来说,随着吸墨性组分的量增加,最终双轴取向膜中的空化量也增加。结果,受膜中的空化量影响的性能,如机械性能,密度,光传输,等取决于所加的吸墨性组分的量。如果吸墨聚合物在共混物中的量增加,可达到这些的组成范围,其中吸墨聚合物不再容易地被确定为分散或离散相。吸墨聚合物在共混物中的量的进一步增加导致相反转,其中吸墨聚合物变成连续相。

另外,所选的吸墨性组分必须与所选的半结晶聚合物组分不相容。在此,不混溶性是指,离散相不以显著的方式溶解到连续半结晶聚合物相中,即,离散相必须形成在连续相所提供的基质内形成单独的可

辨认的区域。已经发现在不存在油墨接受性聚合物组分的情况下,所得图像接受介质在表面上缺少足够的孔隙率,结果该油墨往往流得太多且分辨率受损。表面孔隙率使得所施用的油墨接触油墨接受性聚合物组分和吸收油墨溶剂。

无机填料可选择成具有平均颗粒尺寸约0.1至25微米和可以是任何形状,包括无定形形状,转轴,板,菱形,立方体,针,纤维和球。可用作无机填料组分的无机固体包括固体或中空玻璃,陶瓷或金属颗粒,微球或珠粒;沸石颗粒;无机化合物,包括,但不限于金属氧化物如二氧化钛,矾土和二氧化硅;碱-或碱土金属碳酸盐,硅酸盐,偏硅酸盐或硫酸盐;高岭土,滑石,粘土,炭黑和类似物。无机填料组分被选择成在分散在半结晶聚合物组分时由于化学性质或物理形状而具有小的表面相互作用。一般来说,无机填料组分不应与半结晶聚合物组分化学反应,包括Lewis酸/碱相互作用,和具有最小van der Waals相互作用。填料的作用是通过从聚合物基质上剥离而进一步诱导拉伸时的空隙形成。

无机填料如结晶和无定形硅石,粘土颗粒,硅酸铝,二氧化钛和碳酸钙,和类似物赋予一种或多种理想的性能如改进的溶剂吸收,改进的墨点增高和颜色密度,不透明度和改进的耐磨性。优选这些填料被涂覆以减少聚集和提高分散能力。这些填料在本发明图像接受层中的量通常是约20%至约50wt%,相对图像接受层的总重(即半结晶聚合物组分,吸墨聚合物组分和填料)。优选,填料的量至少是约30%,最优选40wt%。

为了增加图像接受层,尤其在暴露于日光的户外环境中的耐久性,可将各种市售稳定化化学品视需要加入底漆组合物中。这些稳定化剂可分成以下种类:热稳定化剂,UV光稳定化剂,和自由基清除剂。

热稳定化剂常用于保护所得图像图形不受热的作用且可以品名 Mark V 1923 购自 Witco Corp.,Greenwich,CT 和以品名 Synpron 1163,Ferro 1237 和 Ferro 1720 购自 Ferro Corp.,Polymer Additives

Div.,Walton Hills,OH。这些热稳定化剂的含量可以是约0.02至约0.15wt %。

紫外光稳定化剂的含量可以是总底漆或油墨的约0.1至约5wt%。二苯酮型UV-吸收剂可以品名Uvinol 400购自BASF Corp.,Parsippany,NJ;以品名CYASORBUV1164购自Cytec Industries,West Patterson,NJ和以品名TINUVIN 900,TINUVIN 123和TINUVIN 1130购自Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown, NY。

自由基清除剂的含量可以是总底漆组合物的约0.05至约0.25wt %。自由基清除剂的非限定性例子包括位阻胺光稳定化剂(HALS)化合物,羟基胺,空间位阻酚类,和类似物。

HALS化合物可以品名TINUVIN 292购自Ciba Specialty Chemicals和以品名CYASORB UV3581购自Cytec Industries。

一般来说,图像接受层通常基本上没有着色剂。但它也可包含着色剂以提供均匀背景着色膜。

在本发明另一实施方案中,图像接受介质可进一步包含支撑层以降低成本和/或增加介质的物理性能。支撑层最常见是白色和不透明的(用于图形显示场合),但也可以是透明,半透明,或着色的。支撑层可包含具有预期场合所需的物理性能的任何聚合物。这些性能的例子是柔韧性或挺度,耐久性,撕裂耐性,与非均匀表面的贴合性,可模切性,耐候性,耐溶剂性(来自油墨中的溶剂),耐热性和弹性。例如,用于短期户外宣传显示的图形标记膜通常可经受户外条件约3月至约1年或更长和具有撕裂耐性和耐久性从而容易使用和去除。

用于支撑层的材料可以是可被挤出或共挤出成基本上二维膜,或可被熔体涂覆,键接或以其它方式固定至双轴取向介质上的可熔融加工

的聚合物。支撑层优选耐受用于油墨的溶剂。"耐受油墨中的溶剂"是指,支撑层不吸收显著量的油墨溶剂,和不使显著量的溶剂迁移通过该膜,如果与受体层的对面上的粘合剂结合使用。"显著"是指,该膜不使足够的溶剂经过膜以对下方粘合剂层的粘附性能产生不利影响。例如,隔绝层防止溶剂增塑该粘合剂层。用于喷墨油墨的典型的溶剂包括乙酸2-丁氧基乙酯(以品名3M SCOTCHCAL™ Thinner CGS-50得自3M Company,Saint Paul,MN),1-甲氧基-2-乙酰氧基-丙烷(以品名3M SCOTCHCAL™ Thinner CGS-10得到),环己酮,二丙二醇甲基醚乙酸酯,和其它乙酸酯如以品名EXXATE™得自Exxon Chemical,Houston,TX的那些。合适的材料支撑层的例子包括聚酯,聚烯烃,聚酰胺,聚碳酸酯,聚氨酯,聚苯乙烯,丙烯酸,或其组合。这些材料的例子包括纸,聚丙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚乙烯涂覆纸,织物,无纺材料,scrim,和类似物。

支撑层也可包含本领域熟练技术人员熟悉的其它组分如颜料,填料,紫外稳定化剂,滑动剂,抗粘连剂,抗静电剂,和处理助剂。支撑层通常是白色不透明的,但也可以是透明,着色不透明,或半透明的。

支撑层的厚度通常是0.5 mil(12.7微米)至12 mils(305微米)。但厚度可在该范围之外,只要所得图像接受介质不太厚而不能被喂入所选的打印机或图像转移设备中。有用的厚度一般根据所需场合的要求确定。

如果需要,粘合剂层可被施用到本发明图像接受介质的主表面上。通常,粘合剂层被施用到包括图像接受层和支撑层的多层制品的支撑层的主表面上。粘合剂可通过本领域已知的任何方式,包括熔体涂覆,转移涂覆,溶剂涂覆,层压和挤塑或共挤塑而被施用到接受介质上。粘合剂层可通过压力,热,溶剂或其任何组合而被活化和可以是基于聚( $\alpha$ -烯烃),嵌段共聚物,丙烯酸酯,橡胶/树脂,或硅氧烷的任何种类。粘合剂可以常规涂覆重量(如,0.0001至0.02 g/cm<sup>2</sup>)使用任何常规涂覆装置这种狭槽模头或凹版辊施用。支撑层也可用常规底漆涂覆处理,和/或通过



火焰或电晕放电,和/或通过另一表面处理进行活化以增加其上的粘合剂层的粘附性。

尽管优选使用压敏粘合剂,但可使用特别适用于基材层和所选场合的任何粘合剂。这些粘合剂是本领域已知的那些和可包括侵入性粘性粘合剂,压敏粘合剂,可再定位或可定位粘合剂,热熔粘合剂,和类似物。

如果使用压敏粘合剂(psa)层,可用于本发明的压敏粘合剂可以是自粘性的或需要加入增粘剂。这些材料包括,但不限于此,增粘天然橡胶,增粘合成橡胶,增粘苯乙烯嵌段共聚物,自粘性或增粘丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物,自粘性或增粘聚- $\alpha$ -烯烃,和增粘硅氧烷。

合适的压敏粘合剂的例子描述于U.S.Pat.Nos.Reexamination 24,906(Ulrich)、4,833,179(Young 等人)、5,209,971(Babu 等人)、2,736,721(Dexter)、5,461,134(Leir 等人)、4,391,687(Vesley)、4,330,590(Vesley)和5,112,882(Babu),其整个公开内容在此作为参考并入本发明。其它描述于聚合物科学和工程百科全书,vol.13,Wiley-Interscience Publishers,New York,1988,聚合物科学和技术百科全书,vol.1,Interscience Publishers,New York,1964和压敏粘合剂手册,D.Satas(编者),第二版,Von Nostrand Reinhold,New York,1989.。

底涂层可用于增加支撑层和粘合剂层的键强度,如果该键强度在没有底涂层时不够高。粘合剂层的存在使得图像接受介质可用作粘合剂衬背的图形标记膜。

本发明图像接受介质也可具有在图像接受层和支撑层之间的可有可无的粘结层(未示)。粘结层用于提高图像接受层和支撑层之间的粘附性。有用的粘结层包括可挤出的聚合物如乙烯乙酸乙烯酯聚合物,和改性的乙烯乙酸乙烯酯聚合物(改性的与酸,丙烯酸酯,马来酸酐,各个或

在组合)。粘结层可由这些材料自身或这些聚合物与半结晶聚合物组分的共混物组成。粘结层聚合物的使用是本领域熟知的且根据所要粘结的两层的组成而变化。用于挤涂的粘结层可包括以上列举的相同种类的材料和常用于增加挤塑涂覆层的粘附性其它材料如聚乙烯亚胺。粘结层可通过共挤塑,挤涂,层压,或溶剂涂覆工艺施用到支撑层或吸墨性层上。

尤其可与本发明共挤出结构结合使用的油墨包括SCOTCHCAL™ 3700系列和SCOTCHCAL™ 4000系列溶剂基压电喷墨油墨(得自3MCompany,St.Paul,MN),ULTRAVUTM系列溶剂基压电喷墨油墨(得自VUTEK,Meredith,NH),和ARIZONATM 1100-3溶剂基油墨(得自Gretag Imaging Group的RasterGraphics,San Jose,CA)。这些油墨通常由着色剂,染料,或颜料,分散剂(如果使用颜料),粘结剂,和溶剂共混物组成。其它的可有可无的组分包括稳定化剂,流动剂,粘度改性剂,和其它。对典型的溶剂基喷墨油墨配方的详细描述可在U.S.Pat.No.6,113,679中找到。

一般,图像受体层由通过将半结晶聚合物,吸墨聚合物和无机填料的混合物加料到挤出机料斗而得到的熔体-共混物而制成。该混合物通过受热的挤出机传送至具有狭槽间隙25至1,000微米的狭槽模头,所述挤出机优选具有在朝向挤出机出口方向增加的温度下受热的分别受控的温度区。优选,半结晶聚合物被加料到挤出机的料斗并将其它的组分通过合适的设备经由料斗和挤出机出口中间的挤出机壁中的孔加料到挤出机中。还优选在挤出机离开和狭槽模头之间采用合适的混合设备如静电混合器。在经过挤出机,和,如果使用的,静态混合器时,聚合物和其它的组分被加热至半结晶聚合物的玻璃转变温度或更高(但低于聚合物的热降解温度)并混合形成熔体-共混物溶液,然后作为膜层通过狭槽模头挤出到液体淬灭浴中,该浴使用合适的冷却剂,如,水保持在低于半结晶聚合物玻璃转变温度的合适的温度下。冷却膜可随后由淬灭浴加料至机器-方向取向设备,横向方向-取向设备(或同时取向设备)并随后加料至牵引辊。

一般,膜被铸塑到临时载体网上,但图像接受层也可与支撑层共挤出,或熔体铸塑到其上。通常,图像接受层是至少0.5 mils(12.7微米)厚,和优选0.7 mils(17.8微米)至4 mils(102微米)。

图像接受层随后被取向以使受体产生空隙。一般,优选取向仅由单层的图像接受层组成的膜,但也可取向这种图像接受层和支撑层的多层制品。通过取向,空隙被赋予图像接受层,呈现出具有互连相邻单元网状结构以使流体从一个主表面经过图像受体层的厚度方向到达相对的主表面的多孔,三维蜂窝结构。随着图像接受层被拉伸,组分(半结晶聚合物组分,吸墨聚合物组分和无机填料)由于组分的不混溶性和相间不好的粘附性而分离。由于图像接受层包含连续相和非连续相,非连续相用于产生空隙以作为基本上离散的不连续不规则成型的相留在连续相的蜂窝基质中。油墨接受性层的多孔空化结构使得油墨接触油墨接受性聚合物以使溶剂可被吸收。多孔空化结构的缺乏会导致不好的图像分辨率,因为油墨在该层的表面上渗色,而不是由吸墨聚合物组分吸收油墨溶剂而干燥。可以理解,固定至图像接受层上的支撑层可阻断一个主表面的孔隙率,但不阻断图像受体层的多孔基质或其其它主表面。

用于取向的条件选择使得保持图像接受层的整体性。因此,如果在机器和/或横向方向上拉伸,温度选择使得连续相避免明显的撕裂或破碎并保持图像接受层整体性。如果温度太低,或取向比率过高,图像接受层就特别容易被撕裂或甚至发生灾难性破坏。优选,取向温度在连续相的玻璃转变温度之上,但低于熔体温度。这些温度条件使得在机器(X)和横向(Y)方向上最大取向而不会损失膜整体性,使图像接受层所产生的空化作用最大化。

空隙由于不混溶共混物的聚合物相之间不好的应力转移和从无机颗粒上脱离而产生。据信共混物组分之间的低分子吸引力与不混溶性相行为有关;当图像接受层通过取向或拉伸而被施加应力时,低界面张

力导致空隙的形成。典型的空隙具有主尺寸X和Y,分别与机器和横向方向上的取向度成比例。与图像接受层平面垂直的次尺寸Z可保持基本上与离散相(吸墨聚合物)在取向之前的横截面尺寸相同(如果在低于吸墨聚合物T<sub>g</sub>的温度下取向),或可明显下降(如果在高于吸墨聚合物T<sub>g</sub>的温度下取向)。

优选的是,双轴取向使得在该表面上的所得空隙的平均直径(在X和Y方向上)低于或等于施用到其上的喷墨液滴的平均尺寸。对于目前可得的喷墨打印机,喷墨液滴具有平均尺寸约70微米。因此空隙可具有低于或等于70微米的平均主直径和优选的是,空隙具有约10至70微米的平均主直径。

具有开口蜂窝结构的空隙是相对扁椭圆形的,尺寸不规则的,和由于相邻空隙在其之间具有孔以使油墨接受性层产生多孔形态而具有半连续边界。空隙一般与膜,与机器(X)和横向(Y)方向(取向方向)的主轴共平面。空隙尺寸可变化且与离散相的尺寸和取向度成比例。具有相对大的离散相区域和/或相对高的取向度的图像接受层产生相对大的空隙。具有高比例离散相的图像接受层一般产生在取向时具有相对高空隙含量的图像接受层。图像接受层基质中的空隙尺寸,分布和量可通过小角x-射线散射(SAXS),同焦显微镜检查,扫描电子显微镜检查(SEM)或密度测量之类的技术而确定。

一般,较大空隙含量增加图像接受介质所产生的打印或图像质量。据信开口蜂窝结构提供大的表面积以增加在该表面上的油墨流动和吸墨聚合物组分(有利地通过空化和开口蜂窝结构而暴露于油墨)对油墨溶剂的吸收。优选,图像接受层应该具有例如通过密度量的超过30%,优选超过50%,更优选超过60%的空隙含量;即,空化图像接受层的密度与起始图像接受层的密度的比率。

在取向步骤中,图像接受层在机器方向(X轴)上拉伸和同时或顺序

在横向方向上拉伸以使图像接受层产生双轴取向。拉伸条件选择成使膜产生空隙(超过30%,例如通过密度变化而度量)和必要的开口多孔结构。显著量的空隙的出现使得图像接受层的表面由于缺陷处的光散射而产生半透明,乳白色或银色外观。空隙的存在可通过小角x-射线或密度测量,或通过显微镜检查而检查。

在相互垂直的方向上在高于这些半结晶聚合物连续相的玻璃转变温度的温度下的拉伸可使图像接受层被双轴取向。一般,膜首先在一个方向上拉伸并随后在垂直于第一方面的第二方向上拉伸。但拉伸可根据需要在两个方向上同时进行。在典型的工艺中,膜首先在挤塑方向上在一组旋转辊上或在两对压料辊之间拉伸并随后在与其垂直的方向上利用拉幅机装置进行拉伸。膜可在每个方向上拉伸至其在拉伸方向上的原始尺寸的最高2至10倍。图像接受层可被双轴拉伸5X至100X的总拉伸比,该比率在本文中被定义为图像接受介质的最终面积与起始面积的比率。

如果顺序取向,第一取向(或拉伸)的温度影响图像接受层。一般,第一取向步骤是在机器方向上。取向温度控制可通过控制受热辊的温度或通过控制辐射能量的加入量,如,通过红外灯而实现,这是本领域已知的。可采用温度控制方法的组合。

太低的取向温度可导致膜的外观不匀。增加第一取向温度可减少不匀拉伸,具有更均匀外观的拉伸膜。第一取向温度也影响在取向过程中发生的空化的量。在其中发生空化的温度范围内,取向温度越低,一般在取向过程中产生更大量的空化。随着第一取向温度的升高,空化度降至消除点。样品的电子显微图表明,在没有发生空化的温度下,离散相区域通常在拉伸过程中变形。如果顺序进行,这种第二取向的温度一般类似于或高于第一取向的温度。

如果使用聚丙烯例如作为半结晶聚合物组分,那么在机器方向上

的第一取向可在温度约60-160摄氏度下,并随后在横向方向上在温度约130-160摄氏度下进行。如果在机器和横向方向上同时取向,约130-160摄氏度的温度被发现是有用的。

在膜已被拉伸之后,它可被进一步处理。例如,膜可被退火或通过将该膜经受足以使半结晶聚合物组分进一步结晶的温度同时阻止膜在两个拉伸方向上的收缩而热定形。另外,图像接受层可被层压,键接或以其它方式固定至支撑层上。如果提供(通过共挤塑或较早的层压,例如)包括图像接受层和支撑层的双层制品,支撑层应该选择成它也可被取向。在其中图像接受层与支撑层共挤出的实施方案中,优选使复合体制品在它离开模头时被取向。因此,可将包括图像接受层,支撑层,和可有可无的粘结层的复合体制品由挤出机加料至取向装置。

图像接受层在单独或与支撑层一起时也可在取向之后具有粘合剂层。

图像接受层的最终厚度部分地由铸塑厚度,取向度,和任何其它的处理如压光所决定。对于大多数场合,图像接受层的最终厚度是1至20 mils(0.025至0.5 mm),优选3至10 mils(0.075至0.25 mm)。本发明制品一般具有例如通过密度测量法测定的颜色密度测量值至少约1.1,优选至少约1.2和最优选至少约1.3。另外,该制品可具有至少0.5 mm的双色分辨率,例如通过本文所述的"双色线宽度分辨率试验"测定。颜色密度一般取决于例如通过倾斜油墨痕迹试验根据所用的具体油墨(和相应的油墨溶剂)和打印技术而选择的吸墨聚合物。分辨率一般取决于平均表面孔尺寸,该尺寸应该等于或低于施加到其上的平均墨滴。另外,平均表面孔尺寸取决于取向度,无机填料的量,和油墨接受性聚合物的用量。根据给定的油墨和打印技术用于优化分辨率的重复过程可调节所有这些值。

该双轴取向制品可以是成品产物(与打印)或中间产品且可用于各

种制品,包括标识和图形膜。标识包括用于交通控制的各种后反射片材产物以及非后反射标识如背光标志。

该制品适用作卷起标志,旗帜,旗幅和其它制品,包括其它交通警告物品如卷起片材,锥包装片材,邮政包装片材,桶包装片材,执照号牌片材,路障片材和标志片材;载体标记和分段的载体标记;路面标线带和片材;以及图形膜。图形膜包括各种广告,宣传,和公司标志成像膜。膜通常在非视图表面上包含压敏粘合剂使得该膜可粘附至目标表面如汽车,卡车,飞机,广告牌,建筑物,帆布,窗户,地板,等上。

本发明的目的和优点通过以下实施例进一步说明,但在实施例中所述的具体的材料和其量,以及其它条件和细节不应理解为过度限定本发明。除非另有规定,本文所有的份数,百分数和比率是重量计的。

## 实施例

### 打印方法

除非另有所述,在x-y译码阶段的在317×295墨点/英寸分辨率下的Xaar JetXJ128-100压电喷墨打印头(得自Xaar Ltd.,Cambridge,英国)用于打印试验图案。试验图案由填充的正方形组成且线在100%-400%油墨沉积量下打印。这些图案用于评估图像质量。所用的油墨是SCOTCHCAL 3700系列油墨(得自3M,St.Paul,MN.),具体地3791品色,3792黄色,3795黑色和3796青色。

### 试验方法

#### 试验方法1:拉伸比测量

双轴取向膜的机器方向(MD)和横向方向(TD)拉伸比通过刻划与拉伸之前的两个拉伸方向垂直的等间隔线并计算最终线间隔(在拉伸之后)与起始间隔的相应比率而确定。

#### 试验方法2:密度测量和空隙含量确定

铸塑片材和取向膜的密度在21摄氏度下在去离子水中根据ASTM D792-00的方法测定。每个膜样品在Mettler AG285高精度天平(由Mettler-Toledo,Inc.,Columbus,OH制造)上称重并随后放在水下。水对样品的浮力使用密度确定装置(Kit#238490,由Mettler-Toledo,Inc.,Columbus,OH制造)测定。这样测定出样品所排开的水的体积,该值与样品重量相结合用于计算样品密度。空隙含量随后计算如下:

$$\text{计算\%空隙含量} = \{1 - (\text{最终密度} / \text{起始密度})\} \times 100$$

其中起始密度是铸塑膜在取向之前的密度,和最终密度是取向膜的密度。

### 试验方法3:图像质量评估

图像质量使用上述的打印试验图案通过观察试验图案的特性如颜色间渗色,颜色均匀性,边缘清晰度,和总体外观而评估。为了定量地比较膜控制颜色间渗色和保持高分辨率的能力,相互紧邻地打印具有两种不同的颜色(红色和黑色)的一排交替平行线。

红色线在200%油墨覆盖下打印,和黑色线在400%油墨覆盖下打印,但红色和黑色线都在相同的宽度下打印。将多排交替的黑色和红色线打印在基材上,每排具有0.085 mm至0.68 mm不同的特性线宽度的。在给定基材上仍容易分辨的最小线宽度是其"双色线宽度分辨率"(TLWR)。因此,具有较小TLWR的基材具有优异的分辨率且颜色间渗色低于具有较大TLWR的基材。

实心块颜色密度(CD)使用Gretag SPM-55光密度计(得自Gretag-MacBeth AG,Regensdorf,Switzerland)测定。具体地,在100%油墨沉积量下打印的实心黑格的CD在波长410 nm和观察角2°下测定。没有使用背景减去,且记录的值是三次测量的平均值。CD的增加与实心油墨填充的增加或改善有关。

油墨在打印之后不久的干燥度通过将一张纸轻轻触及试验图案并



观察是否有任何油墨从基材转移至纸上而记录。

#### 试验方法4:倾斜油墨痕迹试验

倾斜油墨痕迹试验被设计用于筛选可用于与聚丙烯共混以制备油墨接受性膜的可能的油墨接受性聚合物组分。乙烯基膜用作标准,因为它们已知在用测试油墨打印时提供高图像质量。三种乙烯基膜用作标准:CONTRAOLTAC PLUS乙烯基膜180-10,SCOTHCAL 3555乙烯基膜(都得自3M,St.Paul,MN),和MPI 1005铸塑乙烯基膜(得自Avery Dennison Graphics Division,Hazerswoude,荷兰)。标准膜在测试之前用异丙醇擦拭。将可能的油墨接受性聚合物组分通过溶剂-铸塑或挤塑而铸塑成平整片材。将这些平整片材膜粘附至45-度倾斜平面上并在测试之前在室温(21摄氏度)下调控。倾斜平面是40 cm长。膜的油墨接受能力通过使用25  $\mu$  l注射器将10 $\mu$ l喷墨油墨(黑色,SCOTHCAL 3795,3M)液滴沉积在斜面的上面而评估。油墨从斜面上流下,直至由于蒸发或吸收到膜中而停止。记录油墨前进的距离(分别三次试验)并与标准材料上的油墨前进值比较。另外,油墨痕迹数(IT#)被记录为油墨前进的记录与CONTOLTAC加上乙烯基膜180-10相比时的比率。能够得到IT#最接近1的膜(在倾斜油墨痕迹试验中的行为最接近乙烯基膜)的添加剂用于制备其它共混物并在实施例描述。所筛选的可能的聚合物添加剂在表1中给出。

表1:在倾斜油墨痕迹试验中评估的聚合物

材料	组成	销售商
FINA 3376	聚丙烯	Atofina,Inc.,Houston,TX
CP-80 Clear	聚(甲基丙烯酸甲酯)	Ineos Acylics,Cordova TN
ELVALOY 741	乙烯/乙烯基乙酸酯/一氧化碳	Dupont,Wilmington,DE
ELVAX 240	乙烯/乙酸乙烯酯	Dupont,Wilmington DE
ENGAGE 8200	乙烯/1-辛烯	Dow Dupont,Wilmington,DE
KRATON D-1107	苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物	Kraton Polymers,Houston TX
LURAN 358N	苯乙烯/丙烯腈	BASF,Mount Olive,NJ
PARALOID B-67	聚(甲基丙烯酸异丁酯)	Rohm & Haas,Philadelphia,PA

除PARALOID B-67之外的All聚合物添加剂通过挤塑使用以下工艺制成用于倾斜油墨痕迹测试的膜:树脂使用在200摄氏度和80 rpm下操作的配有3/4"(19mm)单螺杆挤出机和具有间隙0.30 mm的6"(15.2 cm)宽条模头(由Extrusion Dies, Inc., Chippewa Falls, WI制造)的PLASTICORDER 实验室间歇混合器 (DR-2051 型, 由 C.W.Brabender Instrument, Inc., South Hackensack, N.J. 制造)挤出。将熔融聚合物膜铸塑到0.05mm聚酯载体膜(SCOTCHPAK 970197, 得自3M, St. Paul, MN)上并随后经过一个3辊冷却堆和卷绕。膜的厚度是0.10-0.13 mm。PARALOID™ B-67从溶剂中铸塑将。40wt%树脂溶解在乙酸2-丁氧基乙酯(SCOTCHCAL Thinner CCS-50, 得自3M, St. Paul, MN)中。该溶液使用一个被设定具有0.025mm间隙的缺口杆涂布器涂覆到同一聚酯载体膜上。膜在65摄氏度下干燥1小时以驱走溶剂。

在表2中,给出了表1中的可能聚合物添加剂的膜以及上述三种标准乙烯基膜的倾斜油墨痕迹试验结果。表2中的结果表明,三种不同的乙烯基膜所得的油墨痕迹长度之间仅存在较小差别,但这些膜具有不同的厚度和来自不同的制造商。在所有的三种情况下,平均油墨痕迹长度被测定为约 $8.5 \text{ cm} \pm 0.4 \text{ cm}$ 。该观察结果表明,该试验是对油墨与给定种类树脂的净相互作用的一种很好度量。对于聚丙烯,油墨痕迹长于倾斜平面的长度,表明油墨对聚丙烯的亲合性非常低。对于可能的打印添加剂,痕迹长度是6.25至17 cm,表明该油墨对各种树脂的亲合性存在宽的变化。

表2:倾斜油墨流动试验的结果

材料	油墨痕迹长度(cm)	IT#
3M Controltac Plus乙烯基膜180-10	8.8	1.00
3M Scotchcal 3555乙烯基膜	8.9	1.01
AveryMPITM 1005铸塑乙烯基膜	8.2	0.93
FINA3376	>40	大
CP-80 Clear	16.6	1.89
Elvaloy 741	7.6	0.86
Elvax 240	9.8	1.11
Engage 8200	17	1.93
Kraton D-1107	6.3	0.72
Luran 358N	7.5	0.85
Paraloid B-67	8.6	0.98

### 对比例C1

该对比例说明在市售乙烯基图形膜(CONTRAOLTAC PLUS图形膜180-10, 得自3M Company, St. Paul, MN)上的溶剂基压电喷墨打印。乙烯基膜用异丙醇清洁以去除任何污染物并随后使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进行打印。

图像质量:膜表面上的油墨覆盖是均匀的,没有明显的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.50 mm。CD是1.92。因此,该基材的图像质量被认为是非常良好的。其主要不足之处却,油墨在打印之后不久仍是非常湿的。

### 对比例C2

该对比例说明在微多孔膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:微多孔膜通过例如描述于US 5,120,594的热诱导相分离方法而制成。膜是5.5 mils厚和具有40%空隙和孔尺寸0.5-0.8 $\mu$ m,例如通过扫描电子显微镜检查(SEM)图像测定。

图像质量:该微多孔膜样品使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进

行打印。膜表面上的油墨覆盖是均匀的,没有明显的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.42 mm。CD是0.95。尽管该基材得到比C1优异的分辨率,但其CD非常低。这些结果都是由于微多孔结构所带来的高度毛细作用。这些微孔防止颜色间渗色和提供高分辨率,但它们还使油墨从表面上离开并使图像颜色密度下降。另外观察到,该油墨在打印之后不久完全干燥,该结果也归因于微孔使油墨快速离开该表面。

### 对比例C3

该对比例说明在多层双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印,该膜由包含聚丙烯和无机填料的空化核层,和薄非空隙表面层组成。

样品制备:制备出多层片材,由包含60wt%聚丙烯均聚物(FINA 3376,得自Atofina,Inc.,Houston,TX)和40wt%偏硅酸钙(硅灰石Microite 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)的核层和聚丙烯均聚物薄表面层组成。核层在60 mm双螺杆挤出机(得自Berstorff GmbH,Hannover,德国)中配混和表面层通过38 mm单螺杆挤出机(得自Davis-Standard,Pawcatuck,CT)供给。两个挤出机将材料加料到加料嵌段和模头(由Cloeren Inc.,Orange,TX供给),并将片材铸塑到半浸入在水浴中的铬轮上。挤出机和加料嵌段/模头都在250摄氏度下操作,且铸塑辊和水浴在20摄氏度下操作。所得铸塑片材是1.5 mm厚,且每个表面层约0.03mm厚。铸塑片材具有密度1.22g/cm<sup>3</sup>。

由该铸塑片材切出85 mm×85 mm正方形试样并在Karo IV实验室拉伸机(由Bruckner Maschinenbau GmbH,Siegsdorf,德国制造)中在160摄氏度下双轴取向。在4.2m/min下在MD和TD同时进行平衡拉伸,得到例如通过试验方法1测定的最终双轴拉伸比3.5×3.5(MD x TD)。所得取向膜具有厚度约0.1 mm和密度0.82g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量33%(按照试验方法2)。

图像质量:该空化膜样品使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进行

打印。膜表面上的油墨覆盖是非常不均匀的,且油墨明显成斑和聚集。由于高度颜色间渗色,试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。尽管油墨覆盖是不均匀的,可在1.7的某些区域内测定实心块CD。另外观察到,油墨在打印之后不久是非常湿的。因此,尽管该基材内部是高度空化的,但它不够多孔以使油墨实际上远离该表面,情况如同实施例C2。因为聚丙烯具有非常低的油墨亲和性(参见表2),油墨不溶解到基材中。因此,油墨留在表面上,和在高油墨覆盖下,它往往渗色,因为与该表面没有相互作用以使其流动。最终结果是非常不好的图像质量。

#### 对比例C4

该对比例说明在由聚丙烯和无机填料组成的双轴取向空化膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将64wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与36wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)的75g批料在200摄氏度下在Plasti-Corder实验室间歇混合器(DR-2051型,由C.W.Brabender Instrument,Inc.,South Hackensack,NJ制造)中配混直至熔化(大致三至五分钟,在50至100 rpm下)。所得混合物随后使用0.09 cm调整垫片,在热压机(G-30H-1S-LP型,由Wabash MPI,Wabash,IN制造)中在200摄氏度下在负荷454 kg下压制3 min,随后在负荷18,160 kg下压制另外30秒而被压入金属台之间的片材中,和最后在用流动自来水冷却的冷夹之间淬灭3分钟。所得压制片材的密度是 $1.18\text{g/cm}^3$ 和厚度是约1 mm。

由该压制片材切出85 mm x 85 mm正方形试样并在Karo IV实验室拉伸机(由Bruckner Maschinenbau GmbH,Siegsdorf,德国制造)中150摄氏度下双轴取向。在4.2m/min下在MD和TD同时进行平衡拉伸,得到例如通过试验方法1测定的最终双轴拉伸比6×6(MD x TD)。所得取向膜具有厚度约0.05 mm和密度 $0.50\text{g/cm}^3$ ,表明空隙含量58%(按照试验方法2)。空化膜的表面和横截面的SEM图像表明,尽管该膜确实是高度空化

的,但该表面是基本上非多孔的。

图像质量:该空化膜样品使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进行打印。如同实施例C3,膜表面上的油墨覆盖是非常不均匀的,且油墨明显成斑和聚集。该试验图案实际上是不可分辨的,使得不可能测定TLWR。在1.57的某些区域内不可能测定实心块CD。另外观察到,油墨在打印之后不久仍是非常湿的。如同实施例C3,该不好的图像质量是由于低孔隙率以及油墨对聚丙烯表面的低亲合性。SEM表明,该表面具有仅非常少的孔,即使它已被明显拉伸且空隙超过50%。因此,简单地取向颗粒填充的聚丙烯膜对于产生适用于喷墨打印的多孔基材是不足的。

#### 实施例1

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,和乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:64wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石Microite级800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和5wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物(ELVALOY 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE)的75g批料按照实施例C4所述的相同方式配混。所得压制片材的密度是1.27 g/cm<sup>3</sup>和厚度是约1 mm。

由该压制片材切出85 mm x 85 mm正方形试样并在Karo IV实验室拉伸机中在150摄氏度下如实施例C3所述进行双轴取向,得到例如通过试验方法1测定的最终双轴拉伸比3.5 x 3.5(MD x TD)。所得取向膜具有厚度约0.2 mm和密度0.44g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量65%(按照试验方法2)。图1和2给出了取向膜的表面和横截面的SEM图像,表明该膜是高度空化的且表面是多孔的。

图像质量:该多孔膜样品使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进行打印。如同实施例C3和C4,膜表面上的油墨覆盖是非常均匀的,且没有明显成斑。对试验图案的评估表明,TLWR是0.42 mm,相当于微多孔膜(实施例C2)。CD是1.24,大于实施例C2,但低于C3和C4的CDs,表明一些油墨从表面上被吸入孔中。油墨从表面上的这种转移离开作用降低了CD但导致增加分辨率和对颜色间渗色的控制,表现为TLWR值的下降。另外观察到,油墨在打印之后不久只是稍微湿的。

如图1所示,该表面具有很多一般直径低于100 $\mu\text{m}$ 的孔。加入第二树脂似乎明显提高图像质量,相对其它取向聚丙烯膜(实施例C2,C3,和C4)而言。

这是因为,第二树脂的存在导致表面孔数的增加,这样能够控制颜色间渗色(与C3和C4相比),而且因为其较高油墨亲合性(参见表2)造成CD保持较高(与C2相比)。最后,膜的孔隙率用于增加膜的油墨干燥速率(相对C1,C3,和C4而言)。

## 实施例2

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,和乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的相同方式化合物,压制,和拉伸,只是最终双轴拉伸是5.5 $\times$ 5.5(MD $\times$ TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.065 mm和密度0.33g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量74%(按照试验方法2)。取向膜的表面和横截面的SEM图像表明,该膜是高度空化的且表面是多孔的。与实施例1相比,膜的内由间隔更宽的聚合物薄层组成,导致较高空隙含量。这些差异归因于在取向过程中施加到膜上的较大拉伸。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。类似于实

实施例1,膜表面上的油墨覆盖是均匀的,没有明显的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.59 mm。该值大于实施例1,表明较大量的颜色间渗色和较低分辨率。CD是1.33,稍微大于实施例1,但低于C3和C4的CDs,表明一些油墨从表面上被吸入孔中但稍微低于实施例1。因此,与实施例1相比,施加到该样品上的取向作用产生一种不足以迅速地使油墨从表面上转移以保持高分辨率和低颜色间渗色的孔体系。确实,在打印之后不久,膜的表面明显比实施例1更湿。

### 实施例3

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,和乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

制备.将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石Microite级800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和20wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物(ELVALOY 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE)。所得压制片材的密度是1.26 g/cm<sup>3</sup>,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5×3.5(MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.23 mm和密度0.37 g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量71%(按照试验方法2)。该取向膜的表面的SEM图像表明,该表面是多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖稍微不均匀,看见一些成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.67 mm。该值大于实施例1和2,表明较大量的颜色间渗色和较低分辨率。CD是1.19,低于实施例1和2。这可能由于成斑的油墨覆盖,导致具有夹杂的空白部分的小区域。较差的油墨覆盖和较大量的渗色可归因于该样品的表面孔与实施例1和2相比具有大的尺寸。SEM表明,该实施例的表面孔的直径比前两个实施例大几倍。因此,尽管该样品已按照实施例1的相同方式拉伸并具有相同的打印添加剂,ELVALOY



741在膜中的较高含量导致明显不同的孔结构和明显较差的图像质量。因此,打印添加剂的量和所得孔结构之间存在一种复杂的相互作用,而且与油墨的相互作用必须小心优化以产生最佳的喷墨打印质量。

#### 实施例4

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和乙烯和乙酸乙烯酯共聚物树脂的共混物组成的双轴取向膜基材上的溶剂基压电喷墨打印。

制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石Microite级800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和20wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳共聚物树脂(ELVAX 240,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE)。所得压制片材的密度是1.25 g/cm<sup>3</sup>和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5×3.5(MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.13 mm和密度0.45g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量65%(按照试验方法2)。取向膜的表面和横截面的SEM图像表明,该膜是高度空化的且表面是非常多孔的。与实施例1相比,膜的内由间隔更宽的聚合物薄层组成,且表面包含尺寸变化明显比实施例1更宽的孔分布。确实,某些的直径大于200μm。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖是非常不均匀的,且可见显著量的成斑。由于高度颜色间渗色,试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。

尽管油墨覆盖是不均匀的,可在1.06的某些区域内测定实心块CD。该低值往往由于成斑的油墨覆盖(导致具有夹杂的空白部分的小区域)和使得油墨迅速渗透到表面之下的大气孔。因此,尽管该样品已按照实施例1的相同方式拉伸和具有对油墨良好亲和性的打印添加剂(参见表1),孔结构对于喷墨打印不是最佳的,且图像质量明显较低。这

最可能由于存在尺寸大于油墨在已从打印头喷射并到达表面上之后不久的理想墨点(约 $65\mu\text{m}$ ,基于 $70\mu\text{L}$ 液滴)的直径的表面孔。可以看出,油墨在打印之后不久干燥。

#### 实施例5:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和乙烯和苯乙烯热塑性弹性体的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和20wt%苯乙烯热塑性弹性体(KRATON D-1107,得自Kraton Polymers,Houston,TX)。所得压制片材的密度是 $1.25\text{ g/cm}^3$ ,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是 $3.5\times 3.5$ (MD $\times$ TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.15 mm和密度 $0.48\text{g/cm}^3$ ,表明空隙含量62%(按照试验方法2)。该取向膜的表面的SEM图像表明,该膜的表面是非常多孔的。与实施例1相比,该表面包含明显较大的孔,一些大于 $150\mu\text{m}$ 直径。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖是非常不均匀的,且可见显著量的成斑。由于高度颜色间渗色,试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。

尽管油墨覆盖是不均匀的,可在0.60的某些区域内测定实心块CD。该低值往往由于几种因素。如同实施例4,成斑的油墨覆盖和大孔尺寸往往降低CD,但油墨对Kraton树脂(cf表2)非常高的亲合性往往使得CD在这种情况下下降得甚至更低。因此,如同实施例4,孔结构对于喷墨打印不是最佳的。但打印添加剂的选择使得CD甚至更低。可以看出,油墨在打印之后不久干燥。

除了喷墨打印,一部分该样品为了比较还通过传统丝网打印进行打印。样品使用丝网打印站(CAMEO 2455,得自American丝网打印设备公司,Chicago IL)用市售黑色油墨(Scotchcal 9705,得自3M Company,Saint Paul,MN)和380目丝网进行打印。在打印之后,油墨在由两排具有净能量曝光 $180 \text{ mJ/cm}^2$ 的灯组成的UV固化站(型号CV-38-T3,得自American Ultraviolet Company,Murray Hill,NJ)固化。不同于喷墨打印,丝网打印样品的图像质量相对较高,没有渗色,具有高分辨率和颜色密度1.33。

#### 实施例6:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和聚(甲基丙烯酸甲酯)组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含50wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和10wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(CP-80 Clear,得自Ineos Acrylics Inc.,Cordova,TN)。所得压制片材的密度是 $1.27 \text{ g/cm}^3$ ,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是 $3.5 \times 3.5$ (MD $\times$ TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.25 mm和密度 $0.31 \text{ g/cm}^3$ ,表明空隙含量76%(按照试验方法2)。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖稍微不均匀,看见一些成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.67 mm。该值大于实施例1,表明较大量的颜色间渗色和较低分辨率。CD是1.23,有助于总体图像质量达到令人满意的水平。样品被发现在打印之后稍湿。

#### 实施例7:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和聚(甲基丙烯酸异丁酯)组

成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含50wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和10wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67,得自Rohm and Haas,Co.,Philadelphia,PA)。所得压制片材的密度是 $1.26\text{ g/cm}^3$ ,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是 $3.5\times 3.5$ (MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.25 mm和密度 $0.41\text{ g/cm}^3$ ,表明空隙含量67%(按照试验方法2)。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖是均匀的,没有看见明显的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.67 mm。该值大于实施例1,表明较大量的颜色间渗色和较低分辨率。CD是1.15。对于包含相同的wt%的不同的甲基丙烯酸酯树脂的实施例6,值得注意的是,其相对IT#(表2)的差异反映在其表面上的油墨均匀性的差异,即实施例6更多成斑。样品被发现在打印之后稍湿。

实施例8:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和苯乙烯丙烯腈共聚物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含50wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和10wt%苯乙烯丙烯腈共聚物(LURAN 358 N,得自BASF公司,Mount Olive,NJ)。所得压制片材的密度是 $1.26\text{ g/cm}^3$ 和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是 $3.5\times 3.5$ (MD x TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚

度约0.15 mm和密度0.34g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量73%(按照试验方法2)。该取向膜的表面的SEM图像表明,该膜的表面是非常多孔的。与实施例1相比,该表面包含明显较大的孔,一些大于150μm直径。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖稍微不均匀,且可见少量的成斑。由于显著程度的颜色间渗色,试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。尽管油墨覆盖是不均匀的,可在1.26的某些区域内测定实心块CD。因此,尽管CD较高,大量的颜色间渗色和成斑的油墨覆盖使得总体图像质量低。这些问题最可能由于表面孔的大尺寸。

对比例C-5:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料和乙烯辛烯共聚物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含50wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自 Fibertec Inc.,Bridgewater,MA)和10wt%乙烯辛烯共聚物(ENGAGE 8200,得自Dow DuPont Elastomers L.L.C.,Wilmington,DE)。所得压制片材的密度是1.23 g/cm<sup>3</sup>,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5×3.5(MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.13 mm和密度0.62g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量49%(按照试验方法2)。取向膜的表面的SEM图像表明,该膜的表面不是多孔的,类似于实施例C4。

图像质量:该空化膜样品使用如上所述的Xaar压电喷墨打印机进行打印。如同实施例C4,膜表面上的油墨覆盖是非常不均匀的,且油墨明显成斑和聚集。该试验图案实际上是不可分辨的,使得不可能测定TLWR。但可在1.3的某些区域中测定实心块CD,且另外观察到,该油墨

在打印之后不久非常湿。如同实施例C4,不好的图像质量和慢干燥速率都是低孔隙率和油墨对聚丙烯表面的低亲合性的结果。SEM表明,该表面实际上没有孔,即使它已被显著拉伸且具有几乎50%空隙。

显然,乙烯/1-辛烯共聚物在该加载量下的加入没有产生多孔结构,不同于包含第二树脂组分的在前实施例。这可能由于,乙烯/1-辛烯共聚物与聚丙烯更混溶,使得聚合物相之间的界面更牢固,这样它们在膜拉伸时不会撕裂开。正是不混溶性相的这种撕裂导致在这些体系中产生孔结构。

#### 实施例9

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含50wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA),5wt%三元共聚物乙烯/乙酸乙酯/一氧化碳(ELVALOY 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和5wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67,得自Rohm and Haas,Co.,Philadelphia,PA)。所得压制片材的密度是 $1.27\text{ g/cm}^3$ 和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是 $3.5\times 3.5$ (MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.23 mm和密度 $0.38\text{ g/cm}^3$ ,表明空隙含量70%(按照试验方法2)。取向膜的表面的SEM图像表明,该膜是高度空化的且表面是非常多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。类似于实施例1,膜表面上的油墨覆盖是均匀的,没有明显的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.50 mm,且CD是1.24.这些值与实施例1相同,而

且这两种样品的总体图像质量确实接近等同。SEM显微图的比较表明,这两种样品的表面孔尺寸非常类似,一般都低于100 $\mu\text{m}$ 直径。另外,该样品在打印之后不久干燥。因此,通过引入其IT#表示与油墨的有利相互作用的不同树脂添加剂(参见表2)的共混物,也可得到具有良好的图像质量的喷墨打印基材。

除了喷墨打印,该样品另外为了比较通过传统丝网打印进行打印,例如描述于实施例5。不同于喷墨打印,丝网打印样品的图像质量相对较高,没有渗色,具有高分辨率和颜色密度1.73。

#### 实施例10

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%偏硅酸钙(硅灰石 Microite 级 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA),10wt%三元共聚物乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳(ELVALOY 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和10wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67,得自Rohm and Haas,Co.,Philadelphia,PA)。所得压制片材的密度是1.28 g/cm<sup>3</sup>,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1所述的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5 x 3.5(MD x TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.23 mm和密度0.43 g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量66%(按照试验方法2)。取向膜的表面的SEM图像表明,该膜是高度空化的且表面是非常多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖相当均匀,可见轻微程度的成斑。对试验图案的评估表

明,TLWR是0.67 mm,且CD是1.21。因此,尽管该样品的CD接近实施例9,分辨率,颜色间渗色,和油墨覆盖明显较差。

另外,该样品在打印之后不久干燥。这些观察结果可能由于该基材的表面上的孔尺寸较大;SEM表明一些孔大至200  $\mu$  m。这再次表明,图像质量强烈取决于对用于保持高颜色密度的打印添加剂的选择和对产生孔结构以使油墨远离表面但不影响分辨率,油墨覆盖,或诱导渗色的处理作用。

除了喷墨打印,一部分该样品另外为了比较通过传统丝网打印进行打印,例如描述于实施例5。不同于喷墨打印,丝网打印样品的图像质量较好,没有渗色,具有高分辨率和颜色密度1.55。应该注意,尽管三种丝网打印样品(实施例5,9,和10)在CDs上的差异非常小,其总体图像质量非常类似。所有这三种样品提供非常良好的分辨率,且实施例9(最高CD)和5(最低CD)之间在CD上的差异是仅30%。相反,通过喷墨打印打印的相应样品的总体图像质量明显不同。实施例9的IQ比实施例5好得多。其CD例如高206%且它具有TLWR 0.50 mm。而实施例5具有大量颜色间渗色使得TLWR使用我们的试验图案不可分辨。实施例10在这两种图像质量测量方面落入其它两种样品之间。因此,通过压电喷墨打印进行打印是一种要求更高的方法,且与其它打印方法如丝网打印相比,其基材必须更小心地制备。

最后,在将该样品和其前体压制片材暴露于四氧化钌( $\text{RuO}_4$ )以选择性地沾染膜中的添加剂之后,拍摄它们表面的一系列SEM显微图。图3显示取向铸塑膜的表面。因为 $\text{RuO}_4$ 选择性地沾染存在于添加剂树脂而不是聚丙烯中的双键,它在不同的树脂之间产生对比。光区域表示添加剂树脂(ELVALOY 741和PARALOID™ B-67)在压制片材的表面上的存在。在图3中,该对比仍是明显的,表明树脂作为不同于聚丙烯的相留在表面上。



### 对比例C6:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的铸塑片材上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3376 得自Atofina,Inc.,Houston,TX),40wt%偏硅酸钙(硅灰石Microite 800H,得自Fibertec Inc.,Bridgewater,MA),10wt%三元共聚物乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳(ELVALOY®741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和10wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(Parloid®B-67,得自Rohm and Haas Co.,Philadelphia,PA)的样品使用在193摄氏度下操作,配有在200摄氏度下操作的模头的25mm双螺杆挤出机(得自Werner & Pfleiderer GmbH,Stuttgart,德国)化合物和铸塑。将铸塑材料在38摄氏度下操作的铬轮上淬灭。生产线在4.6m/min下运行。所得铸塑片材具有厚度0.53 mm和密度1.23 g/cm<sup>3</sup>。

图像质量:该铸塑片材使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。类似于实施例1,膜表面上的油墨覆盖是不均匀的,可见轻微程度的成斑。由于大量的颜色间渗色,试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。但可在1.47的某些区域内测定实心块CD。另外观察到,该油墨在打印之后不久非常湿且在随后几个小时也不干燥。因此,尽管该样品与实施例9和10相同的添加剂,其对孔隙率的缺乏导致图像质量非常差,因为颜色间渗色程度较大。

### 实施例11:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:片材按照实施例C6所述的相同方式配混和铸塑,只是它

具有1 mm的厚度和具有 $1.28\text{g/cm}^3$ 的密度。该铸塑片材顺序使用长度取向机(LO)和拉幅机(TD)(都由Bruckner Maschinenbau GmbH,Siegsdorf,德国制造)在例如通过试验方法1测定的拉伸比2.0(在MD上)和3.75(在TD上)取向。最终双轴拉伸因此是 $2.0\times 3.75$ (MD $\times$ TD)。LO辊的温度分别是90摄氏度且拉幅机区都被加热至159摄氏度。所得取向膜具有厚度约0.25 mm和密度 $0.45\text{g/cm}^3$ ,表明空隙含量65%(按照试验方法2)。图4显示取向膜的表面的SEM图像,表明该膜是高度空化的,且表面即非常多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。类似于实施例10(具有相同的组成但按照不同的方式制备),膜表面上的油墨覆盖相当均匀,且可见轻微程度的成斑作用。对试验图案的评估表明,TLWR是0.59 mm,且CD是1.15。因此,尽管该样品的CD稍微低于实施例10,分辨率,颜色间渗色,和油墨覆盖明显较好。另外观察到,该样品在打印之后不久干燥。该样品和实施例10之间的差异同样最可能由于源自不同的取向处理的孔结构之间的差异。该样品按照顺序方式取向,而实施例10按照同时方式取向。确实,图3和4的比较可看出存在不同的孔结构。该样品具有由于其起始MD取向的更纤维状的表面。最终结果是,该实施例具有明显优于实施例10的总体图像质量。

#### 对比例C-7

该实施例说明在被层压至粘合剂衬里上的由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:片材按照实施例C-6所述的相同方式配混和铸塑,其中它具有 $1.28\text{g/cm}^3$ 的密度和0.5 mm的厚度。铸塑片材按照实施例1的类似方式拉伸,只是在温度155摄氏度下进行且例如通过试验方法1测定的最终双轴拉伸是 $3.0\times 3.0$ (MD $\times$ TD)。所得取向膜具有厚度约0.11 mm和密度 $1.0\text{g/cm}^3$ ,表明空隙含量22%(按照试验方法2)。该取向膜的表面的

SEM图像表明,该膜不是非常多孔的。将取向膜层压到以25 g/m<sup>2</sup>涂覆到聚乙烯涂覆纸衬里(用固化硅氧烷释放体系处理)上的丙烯酸-基粘合剂上。

图像质量:图形图像使用 Arizona Sign 打印机(型号 SP-62,得自 Gretag Imaging Inc.,Holyoke,MA)使用上述的 Scotchcal™ 3700 系列油墨以及浅品色(3781)和浅青色(3786)使用63%油墨沉积量打印在表面上。图形被发现具有相当差的图像质量,因为它模糊,成斑和褪色。这种不好的图像质量可能由于表面上缺乏孔隙率以使油墨在表面上渗色。

#### 实施例12

该实施例说明在被层压至粘合剂衬里上的由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:取向膜按照实施例11所述的相同方式制备并按照实施例13所述的相同方式层压到粘合剂衬里上。所得取向膜具有厚度约0.45 mm和密度0.43g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量66%(按照试验方法2)。

图像质量:图形图像按照对比例C-7所述的相同方式打印在表面上;但其图像质量明显优于实施例C-7。油墨覆盖明显更活跃和均匀,且图像不模糊。等效材料(描述于实施例10)的SEM表明,该样品的表面明显比对比例C-7更多孔。因此,正是表面孔隙率以及所加的树脂使得该材料的图像质量明显优于对比例C-7。

#### 实施例13:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%沉淀碳酸钙(Vicality™Albaglos™ PCC,得自Specialty Minerals,Bethlehem,PA),10wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物(ELVALOY™ 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和10wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67,得自Rohm and Haas,Co.,Philadelphia,PA)。所得压制片材的密度是1.24 g/cm<sup>3</sup>和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5× 3.5(MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.13 mm和密度0.98g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量21%(按照试验方法2)。取向膜的表面和横截面的SEM图像表明,该膜是空化的且表面是多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖是不均匀的,且可见显著量的成斑。另外,高度颜色间渗色使得试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。尽管油墨覆盖是不均匀的,可在1.16的某些区域内测定实心块CD。较差的图像质量可能由于大孔尺寸和低空隙含量。另外注意到,该油墨在打印之后不久仍湿。因此,尽管该样品已按照实施例10的相同方式拉伸和具有完全相同的打印添加剂,孔结构对于喷墨打印不是最佳的,导致图像质量明显较低。该样品和实施例10之间的唯一差别是所用的颗粒填料的种类。在这种情况下,颗粒是具有中值颗粒尺寸0.8μm的CaCO<sub>3</sub>。在下两个实施例中,描述了使用两种其它的不同的种类的碳酸钙填料时的结果。这些不同的颗粒种类的作用比较在以下对实施例15的讨论中进行。

#### 实施例14:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它

包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%沉淀碳酸钙(CALESSENCE™ 300 PCC,得自Specialty Minerals,Bethlehem,PA),10wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物(ELVALOY™ 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和10wt%聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67,得自Rohm and Haas,Co.,Philadelphia,PA)。所得压制片材的密度是1.21 g/cm<sup>3</sup>,和厚度是约1 mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸,其中最终双轴拉伸是3.5× 3.5(MD×TD),例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约0.15 mm和密度0.76g/cm<sup>3</sup>,表明空隙含量37%(按照试验方法2)。取向膜的表面和横截面的SEM图像表明,该膜是空化的且表面是多孔的。

图像质量:多孔膜使用上述的Xaar压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖是不均匀的,且可见显著量的成斑。另外,高度颜色间渗色使得试验图案不可分辨,且不可能测定TLWR。尽管油墨覆盖是不均匀的,可在1.10的某些区域内测定实心块CD。该样品被发现在打印之后不久干燥。如同实施例13,该样品已按照实施例10的相同方式拉伸和具有完全相同的打印添加剂,但孔结构对于喷墨打印不是最佳的,导致图像质量明显较低。同样,该样品和实施例10之间的唯一差别是所用的颗粒填料的种类。在这种情况下,颗粒是具有中值颗粒尺寸3μm的CaCO<sub>3</sub>。

#### 实施例15:

该实施例说明在由聚丙烯与无机填料,乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物,和聚(甲基丙烯酸异丁酯)的共混物组成的双轴取向膜上的溶剂基压电喷墨打印。

样品制备:将样品按照实施例1的类似方式进行配混和压制,只是它包含40wt%聚丙烯均聚物(FINA 3374,得自Atofina Inc.,Houston,TX)与40wt%表面处理的细磨碎石灰石(Hi-Pflex™ 100 PCC,得自Specialty Minerals,Bethlehem,PA),10wt%乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳三元共聚物(ELVALOY™ 741,得自DuPont包装和工业聚合物,Wilmington,DE),和

10wt% 聚(甲基丙烯酸异丁酯)(PARALOID™ B-67, 得自 Rohm and Haas, Co., Philadelphia, PA)。所得压制片材的密度是  $1.28 \text{ g/cm}^3$ , 和厚度是约 1mm。将压制片材按照实施例1的相同方式拉伸, 其中最终双轴拉伸是  $3.5 \times 3.5$  (MD×TD), 例如通过试验方法1测定。所得取向膜具有厚度约 0.17 mm 和密度  $0.81 \text{ g/cm}^3$ , 表明空隙含量 37% (按照试验方法2)。该取向膜的表面和横截面的 SEM 图像表明, 该表面空化的且表面是多孔的。

图像质量: 多孔膜使用上述的 Xaar 压电喷墨打印头打印。膜表面上的油墨覆盖相当均匀, 看见少量的成斑作用。对试验图案的评估表明, TLWR 是 0.50 mm, 且 CD 是 1.13。该样品被发现在打印之后不久是湿的。与实施例 13 和 14 相比, 该样品损害了总体图像质量, 几乎与实施例 10 一样高。SEM 图像表明, 表面孔明显小于实施例 13 和 14, 而且内部似乎更均匀地空化。因此, 该样品所产生的孔结构与实施例 13 和 14 相比在用于喷墨打印方面更佳, 但稍低于实施例 10。

这些样品之间的主要差别是用于在拉伸时诱导空化的颗粒填料的种类。在该样品中, 颗粒是已用硬脂酸以 1% 的量表面处理的被粉碎至平均尺寸  $3.5 \mu\text{m}$  的石灰石。用于实施例 10 的填料颗粒是被苯基乙氧基硅烷表面处理, 具有平均长度  $22 \mu\text{m}$  和直径 3 微米的偏硅酸钙。因此, 它是针形(针状)颗粒。表 3 汇总了用于实施例 10, 13, 14, 和 15 的填料的种类。这些与所用的相应的颗粒种类的结果比较表明, 颗粒尺寸可能不是选择颗粒种类的主要因素。实施例 14 和 15 包含具有几乎相同尺寸的颗粒, 但在拉伸之后它们得到基本上不同的膜。注意到实施例 10 和 15 是表面涂覆的, 选择颗粒种类时的一个重要的因素在于, 它被分散剂涂覆以防颗粒附聚在一起。

表 3: 各种无机颗粒填料的特性

填料种类	颗粒尺寸( $\mu\text{m}$ )	涂层
Calessence 300 PCC	3.0	无
H1-Pflex 100	3.5	1% 硬脂酸
Microite 800H 硅灰石	$22 \times 3$	苯基乙氧基硅烷
Vicality Albaglos PCC	0.8	无

综述:

对上述实施例的综述在表4中给出。基于这些实施例,显然用于压电喷墨的取向聚烯烃-基基材的制备不是无关紧要的一项工作。如实施例5,9,和10所示,在通过其它方法如丝网打印进行打印时几乎相当的材料可具有完全不同于通过喷墨打印进行打印的图像质量。上述实施例还突出了必须加以控制以产生适用于溶剂基喷墨打印的双轴取向聚烯烃-基基材的关键参数。

最终膜应该足够多孔以使颜色间油墨渗色最小化,但表面孔应该足够小以使它们对墨滴在表面上的铺展没有不利影响。该孔结构可通过改变拉伸条件(拉伸比和温度)而在一定程度上变化。为了防止油墨因为毛细管力从表面上被吸走(导致低CD),还需要在膜中包括添加剂树脂以具有足够的亲和性以使油墨靠近表面。这些添加剂还可用于在膜内诱导孔隙率,因为它们应该与聚烯烃基质足够不混溶,这样在拉伸时它们从聚丙烯上脱离并在条纹层内和尤其在表面上产生裂缝。

对于每种不同种类的油墨,最佳添加剂树脂可不同。为了有助于窄化添加剂的范围,可采用描述于试验方法4的简单的IT#试验。

无机填料颗粒的引入还在确定所得膜的打印能力方面起着重要作用。填料颗粒在拉伸过程中产生内空化,当油墨远离表面时提供用于保存油墨的必要容积。另外,膜内的空化使得它成为白色和不透明,这对于大多数成像膜是重要的。似乎,导致不形成聚集体的填料分散改善了整个膜的空隙结构并相应改善图像质量。

最后,重要的是要注意到,这些因素在如何影响所得膜的最终图像能力方面密切关联使得一个因素(如添加剂树脂种类)的变化可迫使人们另外改变其它参数(如处理条件)以保持高图像质量。因此,一些反复优化是设计这些基材时所必需的。

表4 实施例的图像质量测量,处理,和组成

实施例	CD	TLWR	MDxTD	%空隙	添加剂	填料种类
C1	1.92	0.50	-	-	-	-
C2	0.95	0.42	-	40	-	-
C3	1.73	o.s.	3.5x3.5	33	-	Micronite 800H
C4	1.57	o.s.	6.0x6.0	58	-	Micronite 800H
		o.s.			10%Elvaloy 741	
C6	1.47		-	0	10%Paraloid B67	Micronite 800H
1	1.24	0.42	3.5x3.5	65	5%Elvaloy 741	Micronite 800H
2	1.33	0.59	5.5x5.5	74	5%Elvaloy 741	Micronite 800H
3	1.19	0.67	3.5x3.5	71	20%Elvaloy 741	Micronite 800H
4	1.06	o.s.	3.5x3.5	65	20%Elvax 240	Micronite 800H
5	0.60	o.s.	3.5x3.5	62	20%Kraton 1107	Micronite 800H
6	1.23	0.67	3.5x3.5	76	10%CP-80 Clear	Micronite 800H
7	1.15	0.67	3.5x3.5	67	10%Paraloid B-67	Micronite 800H
8	1.26	o.s.	3.5x3.5	73	10%Luran 358N	Micronite 800H
C-5	1.30	o.s.	3.5x3.5	49	10%Engage 8200	Micronite 800H
9	1.24	0.50	3.5x3.5	70	5%Elvaloy 741 5%	Micronite 800H
					Paraloid B67	
					10%Elvaloy 741	
10	1.21	0.67	3.5x3.5	66	10%Paraloid B67	Micronite 800H
					10%Elvaloy 741	
11	1.15	0.59	2.0x3.75	65	10%Paraloid B67	Micronite 800H
					10%Elvaloy 741	
C-7	n.m.	n.m.	3.0x3.0	22	10%Paraloid B67	Micronite 800H
					10%Elvaloy 741	
12	n.m.	n.m.	3.5x3.5	66	10%Paraloid B67	Micronite 800H
		o.s.			10%Elvaloy 741	Vicality
13	1.16		3.5x3.5	21	10%Paraloid B67	Albaglos PCC
		o.s.			10%Elvaloy 741	Calessence 300
14	1.10		3.5x3.5	37	10%Paraloid B67	PCC
					10%Elvaloy 741	
15	1.13	0.50	3.5x3.5	37	10%Paraloid B67	Hi-Pflex 100

注: n.m.表示没有为该实施例测定数值

o.s.表示该值在测量刻度之外



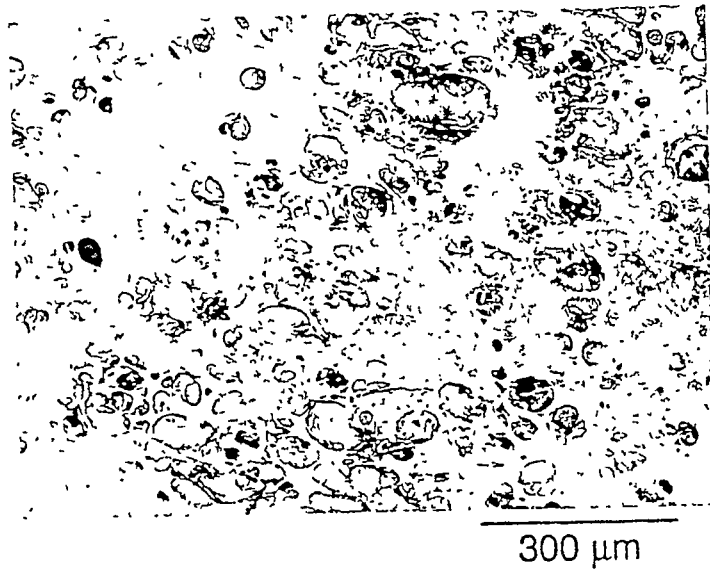


图1

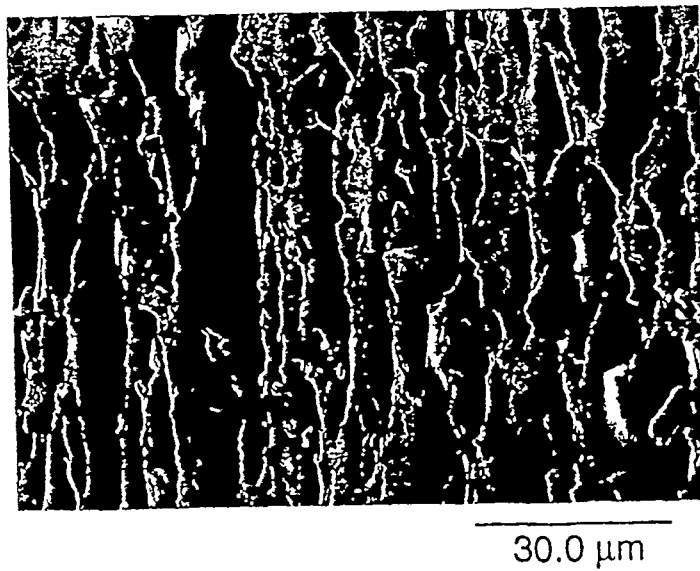


图2

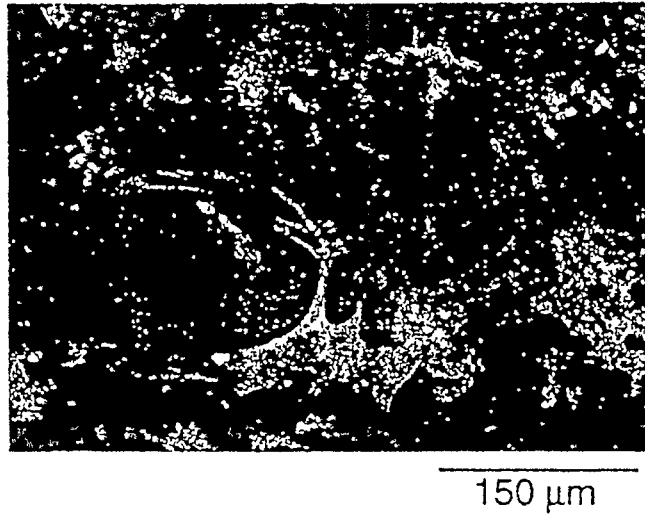


图3

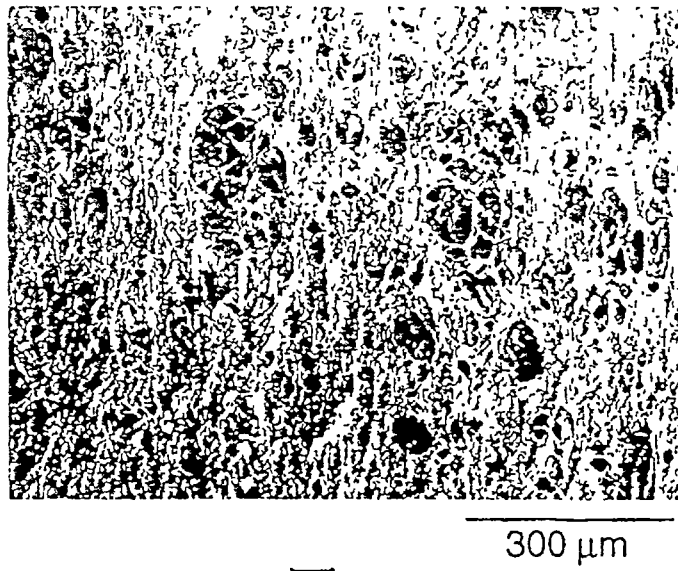


图4