

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

G03G 5/10

G03G 5/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197753.1

[43]公开日 1998年11月25日

[11] 公开号 CN 1200182A

[22]申请日 96.4.26

[30]优先权

[32]95.10.25[33]US[31]60/007,064

[86]国际申请 PCT/US96/05828 96.4.26

[87]国际公布 WO97/15868 英 97.5.1

[85]进入国家阶段日期 98.4.20

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 T·L·莫里斯

W·A·蔡特哈特

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于静电记录的复合膜

[57]摘要

本发明披露了一种膜以及形成可采用静电印刷法直接印刷的膜的方法，从而不必将静电图象从静电纸转移到聚合物膜。该膜是耐用的并对各种表面具有顺应性，并且其上有任选的压敏粘合剂区域，用以粘接到各种表面。

权 利 要 求 书

1.一种直接印刷膜，它包括一耐用的顺应性聚合物基材，所述基材上有由包括导电颜料和有机溶剂的涂料溶液制备的导电层。

5 2.如权利要求 1 所述的膜，其特征还在于所述的聚合物基材是透明、半透明或不透明的，所述的导电层与基材的一个主表面接触，所述导电颜料包括包含与氧化锡充分混合的铟的颗粒。

3.如权利要求 2 所述的膜，其特征在于所述导电层还包括一种丙烯酸材料的粘合剂，其中所述的颗粒是铟掺杂的氧化锡，其粒度约为 0.5-4 微米，导电层的
10 表面电阻约为 2.0×10^5 至 3×10^6 欧姆/□；在导电层中的铟掺杂的氧化锡颗粒的堆积粉末电阻率约为 2 欧姆-厘米至约 15 欧姆-厘米。

4.如权利要求 2 或 3 所述的膜，其特征还在于所述的膜还包括与导电层接触的介电层。

5.如权利要求 4 所述的膜，其特征还在于所述的介电层包括隔离颗粒和磨擦
15 颗粒，隔离颗粒与磨擦颗粒的比例在约 1.5:1 至约 5:1 的范围。

6.如权利要求 2-5 中任一权利要求所述的膜，其特征还在于所述的膜还包括与基材的第二主表面接触的压敏粘合剂区域。

7.如权利要求 2-6 中任一权利要求所述的膜，其特征还在于所述的导电层包
20 括羧化的丙烯酸粘合剂而导电颜料包含铟和氧化锡。

8.如权利要求 1 所述的膜，其特征还在于所述的膜还包括涂布在导电层上的介电层，其导电层包括包含充分混合的铟和氧化锡的导电颜料。

9.如权利要求 8 所述的膜，其特征还在于所述导电颜料的堆积粉末电阻率在约 2 欧姆-厘米至约 15 欧姆-厘米的范围。

10.如权利要求 9 所述的膜，其特征还在于介电层包括隔离颗粒和磨擦颗粒，
25 隔离颗粒与磨擦颗粒的比例在约 1.5:1 至约 5:1 的范围。

说明书

用于静电记录的复合膜

5

本发明领域

本发明涉及能接受由静电或电刻法直接沉积的图象的膜以及生产该膜的方法。

本发明背景

10

术语“静电”或“电刻”可互换使用，它们所指的记录方法是利用记录头将静电图象施加在记录介质上，随后色料被吸引并固定在静电图象上。采用这类方法可以印制工程图纸、广告艺术作品、展览品等。

15

在典型的静电成象方法中，记录头包括多个排成线性阵列可以分别充电的电极(一般被称作“尖端”)，该记录头横向扫描记录介质，而尖端被选择通电，将静电图象施加在介质上。带电的介质与色料接触，该色料一般包括其中含一种颜料或染料的液体。从介质上除去过量的色料，仅在带电的区域留下色料。随后干燥色料或固定色料，得到永久的图象。该方法可用于单色或全色的图象，并且能在介质上通过单次扫描或多次扫描而完成。

20

记录介质是静电成象系统中的一个重要组成部分。介质必须能够接受、保留静电图象和使其放电。该介质还必须与使用的色料系统以及特定的诸如单次或多次扫描静电印刷机的成象部件相适应。

25

介质的静电印刷一般要求在介电性纸结构上印刷静电图象，然后将这一图象转移到聚合物膜上。在美国专利 5,114,520(Wang 等人)中披露了这类传统的静电成象法。

30

介电性纸结构一般包括一纸质或纸类的基材、涂布在该基材主表面的导电层、涂布在导电层上的介电层、以及涂布在介电层之上、之下、或与介电层一起涂布的剥离层，以保证介电层上所接受的图象在施用热和压力下能被转移到最终的基材上。这样的转移方法和完成该方法的产品的商品例子有可以从 St. Paul, Minnesota 的 3M 公司得到的 ScotchprintTM Electronic Graphics System。

日本专利公开 3-69960 披露了一种能直接印刷静电图象的静电成象记录粘合片。但是该公开未充分披露能够获得可以确保重复性工业化产品的导电涂料和电介质涂料的组成。另外，该公开指出聚氯乙烯膜上要使用乳胶涂层，使其与有机

溶剂接触时会溶胀。

本发明概述

5 本技术领域需要不必在临时性基材上印刷图象然后再将图象转移到永久性基材上的方法。

本技术领域还需要能在永久的耐用基材上印制持久、耐用的图象的直接印刷膜。

本技术领域还需要制备不会使基材溶胀但整个膜具有顺应性的直接印刷膜。

10 本发明的一个方面是用于静电图象的直接印刷的膜结构。

在一个方面，直接印刷膜包括一个耐用、顺应的聚合物基材，该基材有一层由包括导电颜料和有机溶剂的涂料溶液制备的导电层。

“耐用的”指本发明所使用的基材能够经受与标志(signage)有关的磨损和撕扯，并且可以在室外环境中使用 2-5 年。

15 “顺应的”指直接印刷膜的基材能与不平整表面相适应，并且在使用期间，在单位面积膜上不施加明显的力也能保持这样的一致性。一般用手压就可以粘结顺应性的基材，并且能与周期型或复杂型不规则表面例如拖拉机的拖车的金属外表面上的铆钉或焊缝相顺应，而基材不会从表面脱开。根据 ASTM D638-94b(1994)，直接印刷膜中的顺应性基材在室温下，处于约 3.5×10^7 牛顿/米²(5000 磅/英寸²)的最大拉伸应力下最好具有一个屈服点和/或永久性应变，此时试验所用的卡尺标出了包括基材总的横截面厚度、粘合剂厚度、以及导电层和介电层厚度。

25 另一方面，直接印刷膜包括一片含乙烯基聚合物的基材，该基材有一层由有机溶剂涂布的导电层，其中的导电层包括羧化的丙烯酸粘合剂和包含锑和氧化锡的导电颜料。

还有一方面，直接印刷膜包括一片耐用的顺应性聚合物基材，该基材的主表面有以有机溶剂涂布的导电层，以及涂布在导电层上的介电层，其中导电层包括充分混合了锑和氧化锡的导电颜料。

30 最好导电层中的导电颜料的堆积粉末电阻率“bulk powder resistivity”在约 2-15 欧姆-厘米的范围。

“堆积粉末电阻率”是根据下面由 E.I.DuPont(导电颜料的供应商之一)所述的试验定出的，用于导电颜料的堆积粉末的电阻率。如在 Capano 等人的“ The

Application of ZELEC ECP in Static Dissipative Systems” (Du Pont Chemicals, Deepwater, New Jersey September 1992)中所述, 可用顶部和底部有电极的圆柱壳体进行堆积粉末电阻率的测定。称取一定量的粉末放入壳体内, 然后用试验压机压成片。随后测定两个电极之间的电阻率, 电阻率为施加的压力和粉末片厚度的函数。根据这一试验, Du Pont 的导电颜料的堆积粉末电阻率一般约在 2-20 欧姆-厘米的范围。导电颜料的另一个供应商, Goldschmidt A.G. of Essen, Germany, 则将堆积粉末电阻率定义为“比电阻”, 并且采用了 Esprit Chemical Company of rockland, Maryland 的试验方法。对于本发明, “堆积粉末电阻率”的性质包括“比电阻”性质的概念。

10 另一方面, 直接印刷膜包括一耐用的、顺应性的聚合物基材, 该基材的主表面有涂布在其上的导电层、以及涂布在导电层上的介电层, 其中介电层包括隔离颗粒和磨擦颗粒。隔离颗粒的硬度一般低于磨擦颗粒, 和/或构型较磨擦颗粒更为圆滑, 其作用是提供能保持静电印刷机的成象头与直接印刷膜余下的表面间相对较小间隙的粗糙度。磨擦颗粒的作用是提供磨擦性, 使它们与静电印刷机的成象头接触时, 从成象头除去氧化物和其它不需要的碎屑。

15 还可选择, 直接印刷膜在它的另一个主表面上有由剥离衬料保护的涂布压敏粘合剂的区域。压敏粘合剂区域使印有图象的膜可以直接被粘结至最终位置。

本发明的另一个方面是静电印刷膜的制备方法。

20 本发明的一个特点是能在本发明的膜上直接印刷静电图象, 同时保持成象头处于合适的条件。

本发明的另一个特点是能容易地构成直接印刷膜。

本发明的一个优点是能消除在最终基材上印制静电图象的生产步骤。

25 本发明的另一个优点是能够提供静电直接印刷膜, 该膜的导电层的表面电阻约 2×10^5 至 3×10^6 欧姆/□, 介电层的表面电阻约大于 1×10^8 欧姆/□。表面电阻差导致静电印刷机产生清晰的匀边图象。

“表面电阻”是根据 ASTM Test Designations D 4497-87 和 D 257-93, 中等导电材料的 D-C 电阻测定值, 它对表征本发明膜的导电层的导电性能极为重要, 该层起电容器底板的作用, 这是在静电印刷期间由本发明的直接印刷膜形成的。

30 本发明的另一个优点是能够提供直接印刷膜, 它的导电层和介电层都能与基材相容。

本发明还有一个优点是能够提供直接印刷膜, 用反射密度测定仪测定, 所成图象能提供约 1.2-1.5 光学密度单位的平均色密度。

“色密度”指由静电印刷机在记录介质上形成的潜象所产生的各个基色强度的量度，它对本发明的膜极为重要，因为色密度对用静电方法印制在记录介质上的图象的美学印象有很大的影响。

本发明还有一个优点是本发明的直接印刷膜能提供耐用的图象。

5 根据下面的附图描述本发明的实施方案。

附图简述

图 1 是本发明膜的横截面图。

10 本发明的实施方案

参考图 1，本发明膜 10 的典型结构包括基材膜 12、在基材膜的一个主表面上的导电层 14 和介电层 16。在基材膜 12 的另一个主表面上可任选有剥离衬料 20 保护的压敏粘合剂 18。

15 基材

基材最好是耐用的材料，它能抵抗涂布导电层时产生任何溶胀或失去连续性，还能抵抗包括大的环境温度变化范围(-60℃至 10℃)以及直接暴露在阳光下的外部标志环境的恶劣影响，而且还能顺应地固定到带有一些复杂曲线或不平整的表面，如有略突出的螺丝钉头或铆钉的墙壁或表面，而不易撕裂材料或出现“隆起”。但是，在本发明的某些方面，基材不必限于这些耐用性、顺应性基材。耐用性较差的塑料可以用于内部标志应用。

基材可以是透明、半透明或不透明的，这取决于本发明的用途。不透明的基材对在诸如人工光照或阳光的光照条件下从印刷片的图象一面来观察图象时有用。半透明基材对后部照明的用途，例如发光标志特别有用。

25 对本发明有用的基材可以购得，并且有许多设计成在室外环境耐用的，这些正是我们所推荐的。这类基材的非限制性例子包括可从 3M 公司购得的 Scotchcal™ Marking Films 和 Scotchcal™ Series 9000 Short-Term Removable(STR) Film、可从 Fasson, Avery or Meyercord 得到的 Avery™ GL™ Series Long Life Films、Avery™ XL™ Series Long Life Films、Avery™ SM™ Series Long Life
30 Films、FasCal™ 或 FasFlex™ 系列中的合适膜、或其它合适的印标膜、图象膜或提倡的膜。但是还有其它生产商的合适材料，因此本发明不限于上面的材料。几乎所有由塑料片组成的材料都可以使用，主要取决于最后图象的用途(例如是否要

求室外的耐用性), 假如导电层能充分良好地粘结在膜表面的话。

有用的基材可以有各种表面光洁度, 例如 Scotchcal™ Series 9000 Short-Term Removable(STR) Film 提供的无光光洁度, 或 Scotchcal™ 3650 Marking Film 提供的有光光洁度。塑料膜可以是挤出的、压延的或流延的, 可以使用各种塑料材料, 例如 Scotchcal™ 增塑聚氯乙烯或 Surlyn(一种离子聚合物)。任何合适的塑料材料都可以使用。其非限制性例子包括聚酯材料, 如可从 E.I. Du Pont de Numours & Company 得到的 Mylar™, 从 Imperial Chemicals Inc.得到的 Melinex™ 和从 Celanese Corporation 得到的 Celanar™。较好的用于基材的材料包括那些增塑的聚氯乙烯或离子聚合物, 但本发明不限于这些。较好的材料是白色不透明或半透明的材料, 但透明材料和有色的不透明、半透明或透明的材料可以用于特殊应用。

一般基材的厚度在 0.05-0.75 毫米范围。但是厚度可以超出该范围, 只要提供的膜在印刷和应用过程中能抗撕裂或开裂, 可以使用任何厚度。考虑到所有因素, 只要提供的膜的厚度能够使其进入选定的静电印刷机, 可以使用任何厚度。

15

导电层

对膜 10 的静电成象, 需在膜基材 12 的上主表面涂布基于有机溶剂的导电涂料溶液, 来提供导电涂层 14。与上述日本专利公开 3-69960 所披露内容正好不同, 有机溶剂基的导电涂料溶液不会使本发明中所用的顺应性基材溶胀。而且, 使用采用有机溶剂的导电涂料溶液, 可确保导电层与顺应性基材表面有高的层间附着力。在导电涂料溶液中使用有机溶液还可以使顺应性基材避免为接受导电层而在其上表面的任何底涂。在未底涂的基材上可以获得较好的润湿性, 避免由水基涂料溶液引起的发泡。

导电涂层可以是电子导电或离子导电的。电子导电层使用大量置于聚合物基质中的透明导电材料颗粒(例如锑掺杂的氧化锡等)。

导电层 14 的特性包括对膜基材 12 的粘合力, 可使用合适的溶剂体系使其沉积, 以及该导电层 14 在基材 12 上干燥后对水份的不敏感性。

当需要导电层时, 由导电配方溶液制备导电层 14, 该配方一般包括粘合剂、导电颜料、分散剂和有机溶剂, 有机溶剂在制备过程中除去。

导电配方中固体对有机溶剂的重量百分数在约 10-40 的范围, 为易于施用到膜基材 12, 目前优选约 25 重量%。

在膜基材 12 上涂布导电配方后, 采用蒸发或其它方法除去有机溶剂, 导电

层 14 的厚度在约 2-5 微米的范围，优选约 3 微米。

如上所指出的，导电层 14 的表面电阻应在约每平方 0.2-3 兆欧姆。在此范围的表面电阻提供了能形成用于本发明的直接印刷膜基面的合适导电量。

5 粘合剂的非限制性例子包括丙烯酸类、聚酯类和乙烯基类粘合剂。丙烯酸粘合剂中，羧化的丙烯酸酯粘合剂和羟基化的丙烯酸酯粘合剂都可用于本发明，例如可从 Allied Colloids of Suffolk, VA 得到的那些产品，如“Surcol SP2”羧基化丙烯酸酯粘合剂和“Surcol SP5”羟基化丙烯酸酯粘合剂。聚酯材料中可用作粘合剂的有 Goodyear of Akron, Ohio 销售的牌号“Vitel”产品，其中 PE222 和 PE200 级最适合于本发明。如来自 Union Carbide of Danbury, Connecticut 的牌号
10 “UCAR”“VAGD”的乙烯基树脂也是有用的。

导电颜料可以包括含锑的氧化锡颜料或其它颜料，如铟掺杂的氧化锡、锡酸镉、氧化锌等。

含锑的氧化锡导电颜料的非限制性例子包括美国专利 5,192,613(Work,III 等人); 4,431,764(Yoshizumi); 4,965,138(Ruf); 5,269,970(Ruf 等人)中所披露的那些颜料; Goldschmidt AG of Essen, Federal Republic of Germany 销售的产品目录
15 中的“Tego S”颜料; 以及 DuPont of Wilmington, Delaware 销售的“Zelec”颜料。当使用 Goldschmidt Tego S 导电颜料时，应通过研磨降低其粒度。

导电层 14 中的导电颗粒的粒度在约 0.02-10 微米的范围。粒度小于约 0.02 微米时，导电颜料很容易被溶剂作用而吸液，而大于 10 微米，涂覆在导电层 14
20 上的介电层 16 将限制导电颜料颗粒突入介电层 16。

平均粒度范围较好的在约 0.5-4 微米，最好是约 1 微米的颗粒。

堆积粉末电阻率的范围在约 2-15 欧姆-厘米，较好的约为 2-10 欧姆-厘米，最好是约 6-7 欧姆-厘米。对 DuPont 颜料，“Zelec 3410-T”的堆积粉末电阻率约为 2-5 欧姆-厘米，“Zelec 2610-S”的堆积粉末电阻率约为 4-15 欧姆-厘米，它们都适合于本发明。已发现堆积粉末电阻率对控制图象在直接印刷膜上的最终外观很重要，因为电阻太高的材料要求使用较多的导电颜料，可能会在最终图象中引起有害量的背景颜色。

“Tego S”颗粒的比电阻确定为 10，据信以此计算出堆积粉末电阻率约为 10。

30 本发明选择使用含锑颜料，与锑-氧化锡的反应物(以在上面列举的 Yoshizumi 专利中披露的 Mitsubishi 的材料为代表)相比，该颜料中锑与氧化锡完全混合，即以涂布在含硅颗粒上的锑和氧化锡涂层的形式存在(以在上面所列举的 Work III

等的专利中披露的 DuPont 材料为代表), 或者是铟掺杂在氧化锡颗粒的晶格内的形式(以上面列举的 Ruf 和 Ruf 等人的专利中披露的 Tego 材料为代表)。不限于具体的原理, 铟和氧化锡涂层或掺杂到氧化锡晶格中的铟, 形成铟与氧化锡的“完全混合”, 可获得在合适范围内较好的堆积粉末电阻率, 与铟和氧化锡反应的颗粒不同。

5 有多种表面活性剂材料可以用作本发明导电层 14 的分散剂, 包括非离子分散剂和阴离子分散剂。一般最好的是阴离子分散剂, 但是本发明不限于此。特别好的一种阴离子分散剂是 BYK-Chemie USA Corporation of Willingford, Connecticut 的牌号“Lactimon”分散剂。也可以从 BYK-Chemie USA Corporation
10 得到的非离子分散剂是牌号“Anti Terra U”的分散剂。

导电配方中的溶剂的非限制性例子包括乙酸乙酯和乙醇。

导电层 14 的配方要求颜料与粘合剂的重量比约为 5:1 至 1:1, 最好是 3:1。当使用“Tego S”颜料时, 颜料与粘合剂的重量比在约 3.0:1 至 4.7:1 的范围。当使用 DuPont “Zelec”导电颜料时, 颜料与粘合剂的重量比约为 1:1 至 4:1。

15 当颜料与粘合剂的比值小于 1:1 时, 层 14 的堆积导电率不够。当颜料与粘合剂的重量比值超过约 5:1 时, 层 14 在膜基材 12 上的粘结强度不够。

介电层

在导电层 14 上涂布介电层 16, 提供静电成象所需的静电电容。

20 介电层 16 的电阻率相当高, 并对用于静电直接印刷图象的膜 10 的性能产生影响。除了提供膜 10 与记录头和色料之间的界面外, 介电层 16 覆盖和保护了导电层 14, 并且作为膜 10 的顶层表面。

各种成象中的缺陷可以归结于在静电或电刻成象法中介电层的不恰当的性质。介电层 16 的结构应将成象缺陷减至最小。注意到的一些缺陷包括在记录介质内不需要的静电放电导致的图象雾斑(image flare); 当部分图象未能印制在介质上时发生的图象脱落; 由于移动的记录介质长时间通过尖端而不能完全保持头的清洁, 使成象头上的各尖端被介电层短路。

由电介质配方涂布在导电层 14 上的介电层 16 包括隔离颗粒和磨擦颗粒两种颗粒, 这些颗粒最好以特定的比例分散在粘合剂中。

30 应根据其折射率来选择隔离颗粒和磨擦颗粒, 使这些颗粒提供的折射率能与介电层 16 的其余部分以及膜 10 相匹配。按这种方式, 膜 10 具有均匀的外观。当需要透明产品时尤其如此。在不透明产品情况, 对均匀外观的要求不太严格。

制备隔离颗粒的原料应具备足够的刚性以经受涂布和加工，但不需要很高的磨擦性。可以用作隔离颗粒的非限制性例子包括相对较软的材料，例如聚合物或无机材料(如碳酸钙)，或相对较硬的材料，例如二氧化硅或玻璃，只要这样的相对较硬材料具有相对较圆滑的外形。更具体而言，可以由合成二氧化硅类、玻璃微球、天然无机物(如碳酸钙)、聚合物材料(如聚丙烯、聚碳酸酯、碳氟化合物)等制备有用的隔离颗粒。

典型的隔离颗粒的平均粒度范围约为 1-15 微米，约小于 10 微米最好。一般隔离颗粒会有一些的粒度分布，尽管颗粒最好保持在约 3-10 微米的粒度范围。

一类特别优选的隔离颗粒材料是无定形二氧化硅，其中最好的是合成无定形二氧化硅(由 W.R. Grace Corporation 销售的牌号“Syloid 74”的产品)。这些材料经 Coulter 设备测定的平均粒度大约为 3.5-7.5 微米，经 Malvern 分析仪测定，平均粒度为 6-10 微米。这类材料的具体例子包括“Syloid 74 X-Regular”颗粒(经 Coulter 设备测定，平均粒度为 6.0 微米)。

提供对本发明介电层有用的磨擦颗粒，以确保有效地消除隔离颗粒和磨擦颗粒性能的相互影响，从而提供优化的电介质。

磨擦颗粒一般比选择的隔离颗粒硬，比隔离颗粒的构型和结构更不规则。优选的磨擦颗粒是二氧化硅，如微晶二氧化硅和其它开采或加工的二氧化硅，以及其它诸如碳化硅的磨料等。

磨擦颗粒的粒度范围一般与隔离颗粒相同，典型的约在 1-15 微米，较好的小于 10 微米。

一类优选的磨擦材料包括开采的、微晶二氧化硅(由 Unimin Specialty Minerals, Inc. of Elko, Illinois 销售的牌号“Imasil”产品)。这些材料包括 98.9 % 的二氧化硅以及少量的金属氧化物。具有特殊用途的一个级别包括“Imasil A-10”，其中值粒度为 2.2 微米，粒度范围为 99 % 的颗粒小于 10 微米，76 % 的颗粒小于 5 微米。

隔离颗粒和磨擦颗粒的比例应使隔离颗粒的量较多。隔离颗粒与磨擦颗粒数量的比值较好的约在 1.5:1 至 5:1，最好约为 3:1。

隔离颗粒和磨擦颗粒的一般是放置在包含一种聚合物树脂的粘合剂中。树脂应该有相当高的电阻率，而且应该与两种颗粒和色料相容。树脂应具有足够的耐用性和柔韧性，使它在静电成象过程中发挥作用，并且在环境大气条件下应该是稳定的。

有许多树脂能够满足这些要求。一类优选的材料是丙烯酸共聚物，如可以从

Rohm and Haas od Philadelphia, Pennsylvania 得到的牌号为 “ Desograph-E342-R ” 的这类产品。

5 制备介电层 16 的涂布混合物可以使用诸如甲苯的溶剂，粘合剂、隔离颗粒和磨擦颗粒可以固体形式加入到溶剂中。涂布混合物中的固体总量可以为涂布混合物总重量的 10-约 35 %，最好是约 15-25 %。固体总量中，粘合剂固体约为 93-78 重量%，最好为 82 重量%。颗粒固体约为 7-22 重量%，最好为 18 重量% (隔离颗粒与摩擦颗粒之比较好为 3 : 1)。

10 涂布混合物的颗粒固体可以通过球磨机在室温下研磨约 2 小时掺混。在这样条件下，颗粒的形态没有明显的变化，球磨过程仅起混合和分散颗粒的作用。还可以采用其它方法。

色料颗粒沉积要求有一定的表面粗糙度，可以根据在由 Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Atlanta, Georgia 出版的 TAPPI Test T 538 om-88 中所述的 Sheffield 法测定。

15 介电层 16 的表面粗糙度的范围约为 50-200 Sheffield 单位，较好的约为 80-180 Sheffield 单位，最好为 140 Sheffield 单位。

任选的压敏粘合剂

20 可用于图象膜结构的任何普通的压敏粘合剂可以与本发明的膜 10 一起使用。可以在构成本发明的膜 10 结构之前或同时，在膜基材 12 上涂布压敏粘合剂的区域 18。

对本发明有用的压敏粘合剂的非限制性例子包括在美国专利 Re. 24,906(Ulrich); 2,973,826; Re.33,353; 3,389,827; 4,112,213; 4,310,509; 4,323,557; 4,732,808; 4,917,929; 5,141,790(Calhoun 等); 5,229,207(Paquette 等人)和 5,296,277(Wilson 等人)以及欧洲专利 0 051 935 中所述的那些粘合剂。目前优选的粘合剂是一种丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂，由在 65/35 庚烷/丙酮溶剂体系中由单体比为 90/10 重量%的丙烯酸 2-甲基丁酯/丙烯酸形成(含固体 39-41%)，其特性粘度约为 0.7-0.85 dl/g。

30 带有任选的上述压敏粘合剂的薄膜基材的商品有 Scotchcal™ Marking Films，尤其是 Scotchcal™ 3650 Marking Films。因此，由这些商品膜加上上述的导电层和介电层，就能构成本发明的直接印刷膜。

粘合剂厚度范围约为 0.012-1 毫米，最好是约 0.025 毫米(1 密尔)。

任选的衬料

本领域的技术人员所知的任何用于图象介质的普通剥离衬料可以构成衬料 20。其非限制性例子包括 Polysilk™ 剥离衬料(可从 Rexam Release of Oak Brook, Illinois 得到), 聚酯衬料, 例如 0.096 毫米的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜, 其一个主表面上有无光背面涂层, 另一个主表面上有氧化砷/表面活性剂/硫代聚酯抗静电底涂层和缩合固化的硅氧烷外涂层。在美国专利 5,427,835(Morrison 等人)中概括地描述了这些抗静电涂层。

导电性接地带

再次参考图 1, 为了有助于通过提供从基面消除残余电荷的通路, 来防止产生“前缘雾翳”, 提供一对导电的接地带 22 和 24。在膜 10 的相对的两个侧面边缘的介电层 16 上涂施约 0.76-2.54 毫米宽的带 22 和 24。

带 22 和 24 可由 Raffi and Swanson of Wilmington, Massachusetts 销售的牌号为“Multifilm, Conductive Black Ink 9093E20J”的导电油墨制备, 构型为在膜的侧边渗透穿过介电层 16, 提供通至导电层的接地通道。

因此, 本发明的膜 10 按下列次序有: 厚度约为 0.07-0.15 毫米(约 3-6 密尔)的剥离衬料 20、约 0.03 毫米(约 1 密尔)厚的压敏粘合剂区域 18、约 0.05-0.10 毫米(约 2-4 密尔)厚的膜基材 12、约 1-5 微米(0.04-0.2 密尔)厚的导电涂层、约 2-4 微米(0.08-0.16 密尔)厚的介电层, 以及在膜 10 的侧面边缘, 渗透穿过层 16 通到层 14 的一对导电性接地带 22 和 24。

形成本发明膜的方法

构成本发明的膜的优选方法是模块组合式结构法, 但也可以是连续结构法, 在连续结构中, 首先是剥离衬料 20, 再在剥离衬料 20 的顶层构成层 18、16、14 和 12。

本发明的方法较好的采用模块组合式结构, 其中第一步是在暂时性剥离衬料上流延有机溶胶膜, 随后根据本领域技术人员了解的技术, 熔化有机溶胶形成基材 12。在另一个模块中, 根据本领域技术人员了解的技术, 在剥离衬料 20 上流延压敏粘合剂区域 18。然后, 将在暂时性衬料上的膜基材 12 的模块与衬料 20 上的压敏粘合剂区域 18 的模块结合, 并除去暂时性衬料。

也可以使用市售的背面有压敏粘合剂的聚合物膜, 代替上述的模块组合式结构。

可以采用本领域的技术人员了解的任何方法，较好的是金属线式刮涂棒法，在膜基材 12 上涂布导电层 14。用约 # 6-40 的线棒可以获得所述适合于层 14 的 1-5 微米的厚度，对 DuPont 导电颗粒可用 # 10 线棒，# 12 至 40 # 线棒适合于 Tego 导电颗粒。金属线式刮涂棒法可以在约 9-19 米/分钟，最好在 12 米/分钟(40 英尺/分钟)的线速度范围内进行。

根据本领域技术人员了解的涂布技术，在导电层 14 上涂布介电层 16，最好是将介电层 16 用反转凹槽辊法涂布到导电层 14 上。采用线棒法时，固体总量最好约为 16 重量%。而采用反转凹槽辊涂布法时，固体总量最好约为 25 重量%。使用理论敷涂因子为 0.031-0.078 毫米的控制滚筒(ruling mill cylinder)以获得适合于层 16 的 1.5-5 微米的厚度，较佳厚度为 3 微米。反转凹槽辊涂布法可以在约 1.5-62 米/分钟，最好在 15 米/分钟的线速度范围进行。可以在约 0.5-1.5，最好是约 1.0 的辊比范围操作反转凹槽辊涂布法。

当使用接地带 22 和 24 时，可采用本领域的技术人员了解的方法，最好是转移凹印或橡皮版印刷涂布法，将这些带涂施到膜 10 两侧的边缘。带 22 和 24 在这样的边缘渗透穿过层 16，以形成从带 22 和 24 到层 14 的接地通道。转移凹印法或橡皮版印刷法可以在约 12-31 米/分钟，最好在约 15 米/分钟(50 英尺/分钟)的线速度范围进行。

成象后，用叠加膜保护该膜 10。适合与本发明膜 10 一起使用的叠加膜的非限制性例子包括可从 Commercial Graphics Division of 3M Company 得到的 Scotchprint™ Nos. 8910 和 8912 膜。

本发明的用途

在耐用性膜基材上提供静电印刷图象的直接印刷，为采用数字成象技术的静电印刷领域的技术人员提供了众多机会。

可以不必使用美国专利 5,114,520(Wang 等人)和 5,262,259(Chou 等人)所述的方法中，为通过热/压力层叠，转移到耐用的膜基材而使用的非耐用的暂时性基材。

由于所选择的基材的顺应性质、与基材的一个主表面接触的顺应性粘合剂层以及与基材的另一个主表面接触的顺应性导电层和介电层，本发明的膜是顺应性的。根据 ASTM D638-94b(1994)，直接印刷膜中的顺应性基材在室温下，处于约 3.5×10^7 牛顿/米²(5000 磅/英寸²)的最大拉伸应力下最好具有屈服点和/或永久性应变，此时试验所用的厚度包括基材总的横截面厚度、粘合剂厚度、以及导电层

和介电层厚度。最大拉伸应力极限约为 1.4×10^7 牛顿/米² 较好，以提供顺应性更好的膜。最大拉伸应力极限约为 7×10^6 牛顿/米² 为最好，以提供顺应性最好的膜。膜的顺应性仍要求内部完整性。要求最小拉伸应力极限约为 6.9×10^4 牛顿/米² (10 磅/英寸²)，最好约为 1.7×10^5 牛顿/米² (25 磅/英寸²)。

5 本发明的膜 10 的平均色密度约为 1.0-1.6 O.D. 单位(根据符合 Graphic Communications Association of Arlington, Virginia 出版的 ANSI/ISO 5/3-1984, ANSI PH2. 18-1985 要求的“ Reflective Optical Density of a Status T Method”测定)。平均色密度较好为 1.3-1.5 O.D. 单位。这些值显示本发明的膜 10，采用在 Wang 等人和 Chou 等人所述的方法中所用的静电印刷机，在该膜上静电直接印刷
10 后，具有优良的色彩成象能力。

本发明的膜 10 与 3M 公司的 Scotchcal™ 3650 Marking Film 产品相比，可以提供用约-2 至-7 暗度/亮度单位的基色漂移 (Base Color Shift) (用 Hunter Colourspace measuring colorimeter 评定)。色漂移用来表明本发明的膜 10，与 Wang 等人或 Chou 等人的方法的热/压力层叠步骤中所用的市售印标膜相比，其相对白
15 度的差别是多么的小。

本发明的膜 10 可以提供约 2-30，最好是约 7 的 60° 光泽。60° 光泽是按照 ASTM D 2457-90(1990)中所述测定。

为评价本发明的范围，所进行的实施例和试验方法如下。

20 试验方法

堆积粉末电阻率：

“在静电耗散体系中 ZELEC ECP 的应用” (Du Pont Chemicals, Deepwater, New Jersey, September 1992)。

比电阻：

25 “Tego 导体 S 电阻率测定和设备”(可从 Esprit Chemical Company, Rockland, Maryland 得到)。

表面电阻：按美国材料试验学会出版的 ASTM D4496-87 和 ASTM D257-93 测定。

色漂移：

30 ASTM D 2244-93，由 American Society For Testing and Materials 出版。

色密度：

由符合 Graphic Communications Association of Arlington, Virginia 出版的

ANSI/ISO 5/3-1984, ANSI PH2. 18-1985 要求的 “ Reflective Optical Density of a Status T Method ” 测定。

Sheffield :

由 Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Atlanta, Georgia 出版的 TAPPI Test T 538 om-88 中所述的 Sheffield 法测定。

实施例

在采用下面的共同的技术条件下, 根据下面的细节和表 1 所列数据, 制备所有实施例中的导电层的涂料混合物。

10 实施例 1 中, 通过混合 85 份乙醇、 35 份乙酸乙酯、 45 份固体总含量为 50 % 的 Surcol SP-2 粘合剂, 直到获得清澈的溶液。然后在充分搅拌下, 缓慢加入 14 份 Zelec ECP 2602-S 颗粒(有铈掺杂的氧化锡涂层的二氧化硅芯颗粒), 随后搅拌 1 小时以上。再将溶液转移至 “ Kady Mill ” 中, 研磨 30 分钟。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率约为 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱
15 干燥 1 分钟。

按照实施例 1 制备实施例 2, 不同之处是, 搅拌后, 紧接在基材上涂布之前, 加入 4.5 份 Cymel 301 改性蜜胺-甲醛树脂(Cytec Industries, Inc. of West Paterson, New Jersey)。

20 按照实施例 1 制备实施例 3, 不同之处是, 颜料为 25 份 Zelec ECP 3610-S 颗粒(有铈掺杂的氧化锡涂层的二氧化硅芯颗粒)。

实施例 4 的制备, 通过混合 200.5 份乙醇、 89.0 份乙酸乙酯、 48.0 份 Surcol SP-2 粘合剂以及 9.0 份 Lactimon 分散剂(Byk Chemie of Wallingford, Connecticut), 直到获得清澈的溶液。然后在充分搅拌下, 缓慢加入 73.5 份 Zelec ECP 3410-T 颗粒(有铈掺杂的氧化锡涂层的二氧化硅芯颗粒), 随后搅拌 30 分钟
25 以上。再将溶液转移至 “ Kady Mill ” 中, 研磨 30 分钟。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率为约 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱干燥 1 分钟。

30 实施例 5 的制备, 是通过混合 164 份乙醇、 100 份乙酸乙酯、 44 份 Surcol SP-2 粘合剂以及 12 份 Lactimon 分散剂(Byk Chemie of Wallingford, Connecticut), 直到获得清澈的溶液。然后在充分搅拌下, 缓慢加入 104 份 Esprit “ Tego Conduct “ S-10 ” 颗粒(Goldschmidt)(铈掺杂的氧化锡颗粒), 随后搅拌 30 分钟以上。之后将该溶液移入配有光滑的石头研磨介质的球磨机中, 球磨 12 小时。将 330 份

该溶液与 100 份 50/50 的乙酸乙酯/乙醇溶剂以及 20 份 Surcol SP-2 粘合剂混合，形成涂料溶液。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率为约 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱干燥 1 分钟。

按照与实施例 5 相同的方式制备实施例 6，不同之处是，使用第二种配方的 Tego S-10(现已由卖主更名为 Tego S)。

比较例 A 的制备，是通过混合 62 份乙醇、25 份乙酸乙酯、25 份 Surcol SP-2 粘合剂以及 1.5 份 Lactimon 分散剂，直到获得清澈的溶液。然后在充分搅拌下，缓慢加入 37 份 Zelec ECP 3010 XC 颗粒(有铟涂层的氧化锡颗粒)，随后球磨 12 小时以上，制备涂料溶液。100 份该涂料与 60 份乙醇和 40 份乙酸乙酯混合，形成最终的涂料溶液。然后将该溶液置于 Kady 磨中磨 20 分钟。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率为约 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱干燥 1 分钟。

比较例 B 的制备，是通过混合 20 份甲基异丁基酮、20 份甲苯、12 份“UCAR VAGD”乙烯基树脂粘合剂(Union Carbide)，直到获得清澈的溶液。之后再加入 108 份乙酸丁酯和 4 份 Lactimon 分散剂。然后在充分搅拌下，缓慢加入 40 份 Zelec ECP-3410-T 颗粒，搅拌 30 分钟。然后将该溶液置于 Kady 磨中磨 30 分钟。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率为约 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱干燥 1 分钟。

比较例 C 的制备，是通过混合 27.45 份乙醇、11.25 份乙酸乙酯、10.70 份 Surcol SP-2 粘合剂以及 1.35 份 Lactimon 分散剂，直到获得清澈的溶液。然后在充分搅拌下，缓慢加入 25 份 Esprit “Tego Conduct “S””颗粒(Goldschmidt)(铟掺杂的氧化锡颗粒)，随后搅拌 30 分钟以上。然后将该溶液移入配有光滑石头研磨介质的球磨机中，球磨 60 小时。再用 50/50 乙酸乙酯/乙醇溶剂稀释该溶液。将该涂料溶液施用到未底涂的聚氯乙烯基材。涂布速率为约 800 米/小时并用 93-132 °C 的烘箱干燥 1 分钟。

根据下面的方法制备介电层的涂料混合物。

用处于丙烯酸共聚物基质中的隔离与磨擦颗粒混合物(隔离颗粒与磨擦颗粒之比为 3:1)制备用于生产介电层的涂料浓缩物。隔离颗粒包括上述“Syloid 74 X-Regular”无定形二氧化硅材料。磨擦颗粒包括上述“Imasil A-10”开采的微晶二氧化硅。树脂包括上述“Desograph-E342-R”丙烯酸共聚物树脂。该混合物为在甲苯中 34.4 重量% 固体。固体组分包括 67 重量% 粘合剂树脂和 33 重量% 颗粒固体(按上述的 3:1 比例)。用球磨机在室温下掺混颗粒固体约 2 小时。然后颗粒

固体与粘合剂树脂混合，以配制有 1 份颗粒固体与 1 份固体含量为 57 重量% 的甲基苯基树脂溶液的原料溶液。在室温下将上面的组分掺混在一起可制备该原料溶液，制得的溶液在甲苯中总固体含量为 45.8 重量%。也可以制备第二种原料溶液。实施例中都没有使用这种原料溶液，但是在进一步的试验已证明它是有用。

5 颗粒固体与粘合剂树脂混合，以配制有 2 份颗粒固体与 1 份固体含量为 57 重量% 的甲基苯基树脂溶液的原料溶液。在室温下进行掺混，制得的溶液在甲苯中总固体含量为 41.9 重量%。

在使用金属线棒涂布器的那些实施例中，用体积比为 50/50 的甲苯与甲基乙基酮混合物充分稀释原料溶液，直到其固体含量降低到约 16.7 重量% (即 14.6 重量% 的聚合物和 2.1 重量% 的颗粒)。制得的溶液粘度小于 10 厘泊。

在使用反转凹槽辊涂布法的那些实施例中，稀释原料溶液，制得的溶液固体含量为 25 重量% (即 20 重量% 的聚合物和 5 重量% 的颗粒)。

表 1 给出了实施例 1-6 和比较例 A-C 中，在 Scotchcal™ 3650 Marking Film 上的各导电层 14 和介电层 16 的结构。如上所指出的，用金属线刮棒涂布导电层 14。采用反转凹槽辊涂布法，使用对 25 % 固体的溶液，理论“湿涂敷量”为 0.07 毫米的控制滚筒(ruling mill cylinder)涂布介电层 16，获得的湿涂层厚度约为 3 微米，或采用如上所指出的绕线棒法。

表 2 列出了每个实施例和比较例中的膜 10 的重要性质，如导电层和介电层的表面电阻、色漂移、色密度和 Sheffield 表面粗糙度。表 2 还列出了膜 10 的层间粘合力 and 成象质量的定性数据。层间粘合力指导电层对顺应性基材的粘合力。用 Scotchprint™ brand Electronic Graphics System 色料和从 Nippon Steel Corporation of Tokyo, Japan 得到的牌号为 9512 印刷机的四色单次扫描静电印刷机试验图象。

表 1

实施例	导电颜料	堆积粉末 电阻率 Ω -cm	导电层 粘合剂	颜料： 粘合剂比 例	溶剂	导电层 线棒 #	介电层
1	DuPont Zelec 2610 S	2-15	Allied Colloids Surcol SP-2	0.64:1	乙醇/乙酸乙酯 2.4/1	#20	线棒 # 20
2	与 Cymel 301 交联的 DuPont Zelec2610 S	2-15	Allied Colloids Surcol SP-2	0.64:1	乙醇/乙酸乙酯 2.4/1	#20	线棒 # 20
3	DuPont Zelec 3610 S	4-15	Allied Colloids Surcol SP-2	1.7:1	乙醇/乙酸乙酯 2.4/1	#20	反转凹槽辊 涂布
4	DuPont Zelec 3410 T	2-5	Allied Colloids Surcol SP-2	3:1	乙醇/乙酸乙酯 2.25/1	#16	凹槽辊涂布
5	Tego S-10 (第一种配方)	10 (比电阻)	Allied Colloids Surcol SP-2	4.7:1	乙醇/乙酸乙酯 1.39/1	#30	反转线棒 # 20
6	Tego S-10 (第二种配方)	10 (比电阻)	Allied Colloids Surcol SP-2	3:1	乙醇/乙酸乙酯 1.39/1	#30	反转凹槽辊 涂布
A	DuPont Zelec 3010 XC		Allied Colloids Surcol SP-2	3:1	乙醇/乙酸乙酯 2.4/1	#16	线棒 # 20
B	DuPont Zelec 3410 T	2-5	VAGD(Union Carbide Corp.的溶 液级 UCAR 乙烯基树脂)	3.3:1	甲基乙丁基酮/ 甲苯/乙酸丁酯 1/1/5.1	#16	反转凹槽辊 涂布
C	Tego S	10 (比电阻)	Allied Colloids Surcol SP-2	3:1	乙醇/乙酸乙酯 2.4/1	#30	反转凹槽辊 涂布

表 2

实施例	表面电阻 (MΩ)	基色漂移(ΔL 与 Scotchcal™ 3650 膜相比)	色密度 (O..D.单位)	定性评价
1	1.5	一般	1.17	一般/图象好
2	1.0	一般	1.07	图象一般
3	0.8	一般	0.88	图象差
4	<1	-10.6	1.25	图象很好
5	<3	-6.9	1.25	图象很好 但层间粘合力差
6	2.5	-4.3	1.34	图象很好且 层间粘合力很好
A	1	极暗	0.97	一般/图象差
B	1.5	-12.6	0.72	图象差
C	20	-2.3	--	导电性差

5 表 2 的结果表明，粘合剂种类和导电颜料的种类会改变直接印刷膜所得的结果。本领域的技术人员无需经过太多试验，就可以采用实施例中所示的变化，提供本发明合适的直接印刷膜。

实施例 6 代表了本发明优选的直接印刷膜，部分是由于其导电层对顺应性基材的层间粘合力的强度。实施例 1-5 中，则由于成象很好，其直接印刷膜也是可接受的。

由下面的权利要求书标明本发明的范围。

说明书附图

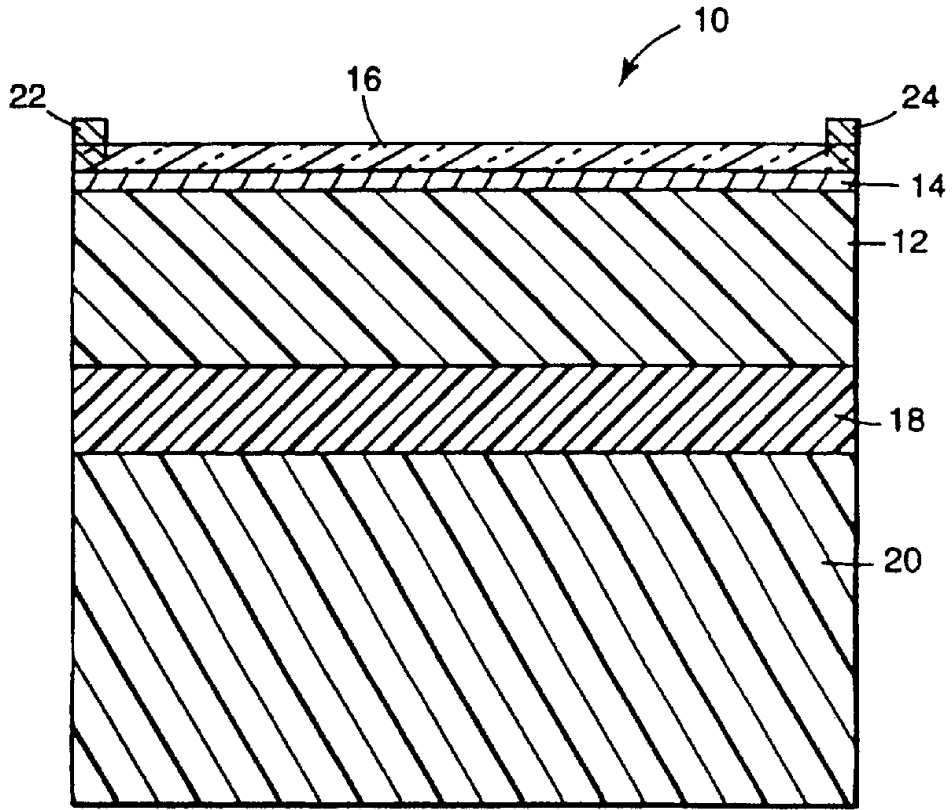


图 1