

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96137086

※ 申請日期：96.10.3

※IPC 分類：G08L 75/04 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B29D 7/00 (2006.01)

B29K 75/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

墨水容納物件

INK RECEPTIVE ARTICLE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：（共 5 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 卡洛琳 米爾克尼恩 麗塔羅
YLITALO, CAROLINE MELKONIAN
2. 查斯特 亞瑟 培根 二世
BACON, CHESTER ARTHUR JR.
3. 克里斯多夫 克努德 漢斯
HAAS, CHRISTOPHER KNUD
4. 詹姆士 麥克 強薩
JONZA, JAMES MICHAEL
5. 馬克 詹姆士 皮勒瑞特
PELLERITE, MARK JAMES

國 籍：（中文/英文）

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年10月04日；11/538,611

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示係針對一種上面塗覆有一墨水容納層之物件及一種製造該物件之方法。

【先前技術】

諸如貨幣、股票及債券、出生及死亡證明書、土地權及其類似物的習知安全文件通常由紙製成。然而，紙(即使更耐久之安全紙)並不特別耐久。由於聚合材料可能更抵抗由操縱、環境暴露及水引起之損壞，故某些聚合材料可用以替代紙用於安全文件應用。

聚合文件較其紙對應物提供若干益處。詳言之，聚合安全文件可經由併入安全特徵而提供大大增加之持久性及抗偽造性。聚合安全文件亦可具有類似於更常用之紙鈔的某些物理性質，諸如觸感、強度、抗撕裂性、抗操縱性、抗摺疊性及抗折皺性。

然而，由於塑性膜大體上不透液體，故影像形成墨水在聚合基板上之捕獲呈現技術挑戰。舉例而言，以引用的方式併入本文中之US 2003/0232210 A1描述由經定向之發泡體聚烯烴膜製成的安全文件基板。一墨水容納表面提供於該經定向之聚烯烴發泡體上以捕獲且固持影像形成墨水。該墨水容納表面藉由電暈或火焰處理經定向之發泡體聚合膜之表面，藉由向經定向之發泡體聚合膜塗覆一合適之墨水容納底塗料或藉由向經定向之發泡體聚合膜上層壓或共擠壓墨水容納聚合物膜而製備。

通常，墨水容納塗料由高度填充之黏合劑組合物製成，其中填充劑含量以重量計通常大於聚合物黏合劑。需該高填充劑濃度以在塗佈中產生微孔結構，其中墨水藉由毛細作用而吸收至孔隙中。對於由聚烯烴材料製成之合成膜而言，具有高填充劑含量之塗料具有對基板之非常不良之黏著。因此，存在開發出具有低填充劑含量與良好墨水吸收及對基板之良好黏著的用於基板之墨水容納塗料的需要。

【發明內容】

在一態樣中，本揭示針對一種墨水容納物件，其包括一基板，該基板在其之至少一部分上塗覆有一墨水容納塗料之一層，其中該墨水容納塗料層包括經交聯之聚合物及墨水吸收聚合物，其中該墨水吸收聚合物具有等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數。

在另一態樣中，本揭示針對一種墨水容納物件，其包括一經定向之聚丙烯發泡體層，該發泡體層在其之一主要表面之至少一部分上具有一墨水容納層，其中該墨水容納層包括作為主要組份之經交聯之胺基甲酸酯聚合物與作為次要組份之低溶解度參數墨水吸收聚合物的摻合物。

在又一態樣中，本揭示針對一種用於製造一墨水容納物件之方法，其包括：在一基板上塗佈包括聚胺基甲酸酯、具有等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數的墨水吸收聚合物、交聯劑及溶劑之塗料溶液；及乾燥該塗料溶液以形成一墨水容納層。

在另一態樣中，本揭示針對一種墨水容納物件，其包括

一熱塑性膜層、一在該熱塑性膜層之每一主要表面上的經定向之聚丙烯發泡體層，及一在一發泡體層之一主要表面之至少一部分上的墨水容納層，該墨水容納層包括至少兩種聚合物之摻合物，其中該摻合物包括95%至52%之經交聯之聚胺基甲酸酯及5%至48%之墨水吸收聚合物，該墨水吸收聚合物係選自由衍生自乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯、辛烷及其組合之聚合物及共聚物、不規則聚丙烯及衍生自飽和、不飽和、線性或環狀烯烴之乙烯/丙烯共聚物蠟組成之群。

在又一態樣中，本揭示針對一種安全文件，其包括一基板，該基板在其之至少一部分上塗覆有一墨水容納塗料之一層，其中該墨水容納塗料層包括經交聯之聚合物及墨水吸收聚合物，其中該墨水吸收聚合物具有等於或小於9 (cal/cm³)^{1/2}之溶解度參數。

墨水容納物件特別可用於製備諸如貨幣、股票及債券、出生及死亡證明書、護照、支票、標題及摘要及其類似物的經印刷之安全文件中。與先前已知之多層光學膜、合成紙或貨幣紙對比，此等物件展示改良之折皺及皺紋回復性。適當模數及撕裂強度、優越的耐摺疊性及折皺及皺紋回復性質符合市場對於增加之耐久性的需要。

本揭示中所述之墨水容納物件可視情況包括安全特性，諸如色移墨水或膜、壓花、半透明或透明區域、全息標誌及其類似物。

本揭示中所述之墨水容納層適於廣泛多種墨水使用。本

揭示中所述之墨水容納物件亦展示改良之靜電耗散性質，其使得較易於操縱底塗料所塗覆至之聚合材料薄片且將其饋入至計數機及印刷機中。另外，本揭示中所述之墨水容納物件亦向聚合安全文件基板提供改良之防黏性質。此等防黏性質使得墨水容納塗料所塗覆至之薄片較不可能在印刷之前彼此黏著，且提供一允許墨水在印刷之後乾燥或固化的氣隙。本揭示中所述之墨水容納物件亦提供對在使用貨幣及安全文件之環境中常常遭遇的化學品之侵蝕之增強之抗性。

【實施方式】

在一態樣中，本揭示描述一包括一在一基板上之墨水容納塗料層的墨水容納物件。該墨水容納塗料層通常經配製以提供為一特別印刷技術及用於彼印刷技術中之相關墨水調諧的一定程度之墨水容納性。墨水容納塗料層亦須經受得住用以評估經印刷之安全文件的多種化學品及機械失效測試。

墨水容納塗料層包括經交聯之聚合物及具有低溶解度參數之墨水吸收聚合物。通常，形成墨水容納塗料層之主要部分的經交聯之聚合物形成經交聯之基質，且形成墨水容納塗料層之次要部分的墨水吸收聚合物形成經交聯之基質內之分散相。儘管不希望受任何理論束縛，但在此典型聚合物摻合物中，墨水吸收聚合物提供墨水吸收且經交聯之聚合物提供化學耐久性。

若墨水容納塗料層中之墨水吸收聚合物待吸收墨水且提

供良好墨水容納性，則其溶解度參數應與待塗覆於墨水容納層上之墨水媒劑的溶解度參數緊密相符。在本揭示中，術語"溶解度參數"係指Hildebrand溶解度參數，其係由材料之內聚能量密度之平方根表示的，具有(壓力)^{1/2}之單位且等於 $(\Delta H - RT)^{1/2}/V^{1/2}$ 的溶解度參數，其中 ΔH 為材料之莫耳汽化焓， R 為通用氣體常數、 T 為絕對溫度且 V 為溶劑之莫耳體積。Hildebrand溶解度參數對於溶劑而言列表於Barton, A.F.M., *Handbook of Solubility and Other Cohesion Paramters*，第2版CRC Press, Boca Raton, Fla., (1991)中，對於單體及代表性聚合物而言列表於*Polymer Handbook*，第3版，J. Brandrup及E.H. Immergut編John Wiley, NY第519-557頁(1989)中且對於許多市售之聚合物而言列表於Barton, A.F.M., *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FLA., (1990)中。

墨水吸收聚合物可視吾人所欲之應用而廣泛地變化，但一般而言，墨水吸收聚合物應較佳具有等於或小於9 (cal/cm³)^{1/2}之溶解度參數值。此低溶解度參數使得墨水容納塗料層特別適合於用於安全印刷應用中之溶劑基墨水。該等墨水通常包括作為媒劑中之主溶劑的礦物油精。該等溶劑以7 (cal/cm³)^{1/2}之非常低之溶解度參數而為非極性的。

墨水吸收聚合物可選自具有充分低之結晶性以吸收用於廣泛使用之印刷墨水及製程中的溶劑(諸如礦物油精)之任

何烯烴聚合物或共聚物，且展示低溶解度參數。合適之烯烴聚合物及共聚物包括(例如)衍生自乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯及辛烷之聚合物以及不規則聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物及其他非極性低結晶性聚烯烴。舉例而言，Kraton聚合物(可購自Kraton Polymers(Houston, TX))可用作墨水容納塗料中之墨水吸收聚合物組份以提供良好墨水吸收。較佳Kraton聚合物包括Kraton 1107，其為具有 $7.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數的苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。其他有用的Kraton聚合物包括Kraton 1102及Kraton 1652。另外其他有用的墨水吸收聚合物包括以商標名Vistanex可購自Exxon Mobil之墨水吸收聚合物，例如，L-140聚異丁烯。

墨水吸收聚合物亦可選自衍生自飽和、不飽和、線性或環狀烯烴之蠟。

墨水吸收聚合物通常組成塗料之總聚合物含量的至少5%及至多48%，且更佳介於塗料之總聚合物含量的15%與35%之間。

組成墨水容納層之主要部分的經交聯之聚合物通常提供增強之抗化學性。應謹慎地控制墨水容納層中之交聯之量以維持抗化學性與墨水容納層對基板之所要黏著程度之間的平衡。增加之交聯密度傾向於減小墨水容納層中之墨水吸收與墨水容納層對發泡體或非發泡體層之黏著。

經交聯之聚合物較佳選自聚胺基甲酸酯、聚脲、聚醚、聚酯、聚丙烯酸、其共聚物及其摻合物。溶劑基聚胺基甲

酸酯係特別較佳的。儘管不希望受任何理論束縛，但有機溶劑通常穿透至烯烴發泡體層中以提供良好黏著。合適之聚胺基甲酸酯包括(例如)以商標 PERMUTHANE 可購自 Stahl USA(Peabody, MA)之聚胺基甲酸酯。舉例而言，SU26-248(於溶劑中之脂族聚胺基甲酸酯(於甲苯中之25%固體))係合適的。其他合適之聚胺基甲酸酯包括：可購自 SIA Adhesives, Inc(Seabrook NH)之聚胺基甲酸酯，諸如 QC4820(於溶劑中之脂族聚胺基甲酸酯(於丙二醇單甲醚中之27%固體)；可購自 B.F. Goodrich(Cleveland, OH)之 Estanes，諸如 Estane 5715 及 5778；及可購自 Huntsman polyurethanes(Ringwood, Il)之 Morthanes，諸如 CA118 及 CA237，兩者均為聚酯聚胺基甲酸酯。其他合適之聚合物包括以商標 U-371 可購自 Neoresins DSM 之聚合物。

供墨水容納層中使用之較佳交聯劑包括諸如以商標 DESMODUR 可購自 Bayer AG(Pittsburg, PA)之異氰酸酯，特定言之，DESMODUR N-75 BA/X(脂族聚異氰酸酯，於乙酸正丁酯、二甲苯摻合物中之75%固體)。用於墨水容納層之塗料溶液中的選定交聯劑之濃度應關於維持抗化學性與墨水容納層對發泡體或非發泡體層之所要黏著程度之間的平衡而加以選擇。交聯劑與經交聯之聚合物之較佳比(交聯劑:聚胺基甲酸酯)以重量計為自 1:10 至 1:2，更佳自 1:5 至 1:3。

除聚合或樹脂組份之外，墨水容納層可含有其他組份，諸如染料媒染劑、界面活性劑、微粒材料、著色劑、紫外

線吸收材料、有機酸、光學增亮劑、抗靜電劑、防黏劑及其類似物。

抗靜電劑可包括於墨水容納塗料層中，或亦可視情況存在於一鄰近墨水容納塗料層之層中。廣泛範圍之抗靜電劑係合適的，但較佳抗靜電劑對於墨水容納塗料中之其他組份為無色、中性，並非黏度禁止且為導電的。較佳抗靜電劑包括以商標CYASTAT可購自Cytec Industries, Inc. (West Paterson, NJ)之抗靜電劑，以及以商標KENSTAT可購自Kendrick Petrochemicals, Inc., (Bayonne, NJ)之抗靜電劑。亦可使用五氧化二釩，但其與溶劑基系統並不特別相容，且可視情況作為第二薄層塗覆於墨水容納塗料層之上或之下。待用於墨水容納層中之較佳抗靜電劑為第四銨化合物，諸如Cyastat 609(可購自Cytec Industries的於異丙醇中之第四銨化合物)。抗靜電劑之濃度視所使用之劑之類型而定。通常，抗靜電劑之量在自乾燥墨水容納塗料之1重量%且至多50重量%之範圍內。舉例而言，當使用Cyastat型抗靜電劑時，較佳濃度介於乾燥塗料重量之5%與20%之間。

本文中所述之物件之防黏性質對提供良好進料至印刷機中而言係重要的。此性質可藉由標準摩擦測試而量測。假定發泡體及非發泡體基板之不吸收性，較佳地為墨水容納層提供將允許經印刷之基板膜材料薄片之間的氣隙之表面紋理。舉例而言，貨幣墨水一般經由氧化而固化，因此使氧到達墨水之路徑在凝固墨水中係重要的。墨水容納塗料

層可視情況包括具有類似於或大於層之乾燥塗料厚度之直徑的珠粒或粒子。舉例而言，可將玻璃微球體、經交聯之聚合物珠粒及多孔二氧化矽珠粒及其組合併入墨水容納層或發泡體或非發泡體基板膜中以提供防黏性質。經交聯之聚合物珠粒係用於塗佈之較佳防黏劑。該等珠粒較玻璃珠粒係較佳的，由於其不會在將基板切割成薄片時使切刀變鈍且其可以單分散大小獲得。典型濃度在自乾燥塗料重量之2重量%至20重量%之範圍內且更佳在乾燥塗料重量之5%與15%之間的範圍內。聚合物珠粒之直徑應較佳大於乾燥塗料厚度以使得珠粒充當間隔物。

墨水容納塗料之墨水容納性可藉由添加通常為諸如金屬氧化物及二氧化矽之無機粒子的墨水吸收劑而改良。較佳金屬氧化物包括：氧化鈦，諸如金紅石、一氧化鈦、三氧化二鈦；氧化矽、經界面活性劑塗佈之二氧化矽粒子、沸石及其經表面處理之衍生物(諸如如PCT已公開之專利申請案第WO 99/03929號中所述之氟化二氧化矽)；氧化鋁，例如，薄水鋁石、擬薄水鋁石、拜三水鋁石、諸如氫氧化鋁氧化物之混合氧化物、具有二氧化矽核心之鋁氧粒子；氧化鋇，諸如二氧化鋇及氫氧化鋇；及其混合物。氧化矽(二氧化矽)及氧化鋁(鋁氧)係尤其較佳的。

可用於墨水容納層中之二氧化矽包括非晶沈澱二氧化矽、煙霧狀二氧化矽或其混合物。該等二氧化矽具有在自約15 nm至約10 μ m，較佳約100 nm至約10 μ m之範圍內的典型初始粒子大小。此等粒子大小橫跨廣泛範圍，部分地

由於兩種不同類型之二氧化矽可用於墨水吸收層中。

一般而言，增加墨水容納層中之無機添加劑之量改良了墨水吸收，而且增加了用以製造層之塗料溶液之黏度且減小了其對塑性基板之黏著。無機添加劑在墨水容納塗料中之典型濃度範圍在介於乾燥塗料之約5重量%與約20重量%之間的範圍內。合適之煙霧狀二氧化矽之一實例以商標CAB-O-SIL可購自Cabot Corporation(Billierica, MA)。可用作墨水吸收劑之另一合適之二氧化矽材料係以商標GASIL可購自Ineos Silicas, Ltd.(Wannington, England)之多孔非晶二氧化矽珠粒。二氧化矽之表面可視情況以(例如)PDMS加以處理，其幫助使二氧化矽分散於溶劑中而不會經由物理交聯形成凝膠。

染料媒染劑亦可視情況用以將經印刷之墨水固定至墨水容納層。可使用任何習知染料媒染劑，諸如聚合第四銨鹽、聚(乙烯吡咯啉酮)，及其類似物。可用以增強所成像層之視覺外觀的光學增亮劑可為任何習知、相容的光學增亮劑，例如，由Ciba-Geigy以商標TINOPAL行銷之光學增亮劑。

除以上所述之墨水吸收無機材料之外，墨水容納層亦可含有微粒添加劑以增強墨水容納層之表面的平滑度特性(特別在已印刷其之後)。合適之微粒添加劑包括：無機粒子，諸如二氧化矽、白堊、碳酸鈣、碳酸鎂、高嶺土、煅燒黏土、葉蠟石、膨潤土、沸石、滑石、合成矽酸鋁及矽酸鈣、矽藻土(diatomaceous earth)、無水矽酸粉末、氫氧

化鋁、重晶石、硫酸鋇、石膏、硫酸鈣及其類似物；及有機粒子，諸如包括聚甲基丙烯酸甲酯、(甲基丙烯酸甲酯/二乙烯苯)共聚物、聚苯乙烯、(乙烯基甲苯/第三丁基苯乙烯/甲基丙烯酸)共聚物、聚乙烯及其類似物之珠粒的聚合珠粒。該等聚合珠粒可包括次要量之二乙烯苯以交聯聚合物。

墨水容納層亦可含有著色劑，例如，染料或顏料。此層可含有強有力地吸收紫外輻射藉此減少環境紫外光對下伏影像之損壞的組份，例如，2-羥基二苯甲酮；草醯苯胺(oxalanilide)；芳基酯及其類似物；受阻胺光安定劑，諸如雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸鹽及其類似物；及其組合。紫外光安定劑可以在自約乾燥塗料重量之0.1重量%至約5重量%之範圍內的量存在。市售之UV吸收劑以商標"Uvinol 400"可購自BASF Corp.(Parsippany, NJ)；以商標"Cyasort UV 1164"可購自Cytec Industries(West Patterson, NJ)且以商標"Tinuvin 900"、"Tinuvin 123"及"Tinuvin 1130"可購自Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, NY)。自由基淨化劑可以自約乾燥塗料重量之0.05重量%至約0.25重量%之量存在。自由基淨化劑之非限制實例包括受阻胺光安定劑(HALS)化合物、胺、位阻酚及其類似物。HALS化合物以商標"Tinuvin 292"可購自Ciba Specialty Chemicals且以商標"Cyasorb UV 3581"可購自cytec Industries。

墨水容納層通常具有1 μm 至50 μm ，較佳6 μm 至50 μm 之

乾燥厚度。

墨水容納層較佳自可在特別發泡體或非發泡體層上塗佈且黏著至特別發泡體或非發泡體層的溶劑基塗料溶液塗佈。該塗料溶液接著經固化及/或乾燥以移除存在於塗料溶液中之溶劑以形成完工之墨水容納塗料。較佳地，墨水容納塗料當在適當之條件下固化及/或乾燥時具抗水性及抗化學性。

用於塗料溶液之合適之溶劑包括：醇，諸如異丙醇(IPA)或乙醇；酮，諸如甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)、二異丁基酮(DIBK)；環己酮或丙酮、諸如甲苯之芳族烴；異佛爾酮；丁內酯；N-甲基吡咯啉酮。四氫呋喃；酯，諸如乳酸酯及乙酸酯(諸如二丙二醇單甲醚乙酸酯(DMPA))及此等之組合及其類似物。較佳溶劑包括甲苯、MEK及MIBK。

當如以下所述在經定向之發泡體基板上塗覆墨水容納塗料溶液時，墨水容納層具有介於約 0.5 g/m^2 與約 250 g/m^2 之間的重量。在一較佳實施例中，影像容納層具有介於約 1 g/m^2 與約 100 g/m^2 之間的重量。在一特別較佳之實施例中，影像容納層具有介於約 2 g/m^2 與約 50 g/m^2 之間的重量。塗料重量可視填充劑、無機材料、添加劑等而變化。

在一些應用中可合適之用於墨水容納塗料之塗覆技術之實例包括塗佈、印刷、浸漬、噴塗及刷塗。在一些應用中可合適之塗佈製程之實例包括直接滾塗及反轉滾塗(諸如凹板)、刀塗、噴塗、泛塗(flood coating)及擠壓塗佈。在

一些應用中可合適之印刷製程之實例包括絲網印刷及凹板印刷。或者，墨水容納塗料可塗佈至一釋放襯墊上且轉移塗佈至基板上。

緊跟塗佈步驟之後，接著固化及/或乾燥塗料溶液以形成墨水容納層。乾燥溫度可視所使用之溶劑而變化。乾燥可在室溫下或在高溫下發生。烘箱乾燥係較佳的，其中在介於50℃與150℃之間的範圍內之烘箱溫度係最適的以便在合理之時間量內起始塗佈中之交聯反應且驅散溶劑。

上面塗佈墨水容納塗料層之基板可視吾人所欲之應用而廣泛地變化。通常，該基板係塑性膜，且在一較佳實施例中係諸如以引用的方式併入本文中之US 2003/0232210中所述的經定向之發泡體。諸如(諸如)美國申請案第20030072931A1號中所述之奈米層雙折射光學膜的其他膜，以及基板之歸因於蒸氣塗層(例如，干擾及繞射箔)而不透墨水的區域亦受益於本發明之墨水容納塗料。在此等狀況下，塗料可僅覆蓋選定區域，其允許在未塗覆塗料處看見光學效應而無任何混濁。

在一目前較佳之實施例中，墨水容納層係一包括諸如US 2003/0232210中所述之至少一經定向、高熔融強度聚丙烯發泡體層的多層墨水容納物件之部分。墨水容納物件亦較佳包括至少一非發泡體層。參看圖1，在一實施例中，墨水容納物件10包括一非發泡體層12(通常為熱塑性膜)。在非發泡體層12之每一主要表面14、16上塗覆一發泡體層18、20。一墨水容納塗料之層26、28塗覆至發泡體

層 18、20 之每一暴露之主要表面 22、24 的至少一部分。

非發泡體膜層 12 可用於多層物件 10 中以改良物件之物理性質(包括諸如彎曲硬度之操縱特性)。照此，如圖 1 中所示，多層物件較佳具有發泡體/膜/發泡體構造，其中最外發泡體層中之一或兩者係容納墨水的且內膜層用以改良諸如彎曲硬度之操縱性質。以較軟發泡體層在外側之發泡體/膜/發泡體構造摸起來更像紙。

非發泡體膜層 12 亦可為安全膜。此安全膜可含有透明有色染料或不透明有色顏料，其可在舉起安全文件以在透射光中觀看時易於區別。另外，若膜係諸如美國專利第 5,882,774 號、美國專利第 6,531,230 號或美國已公開之專利申請案第 2003/0072931 A1 號中所述的多層光學膜，則在發泡體氣室破裂之經壓印之區域中將更充分地顯露此。多層光學膜可在與聚丙稀發泡體相同之溫度下定向，允許經濟、一步製造。或者，若將膜經由層壓置放於發泡體層內側，則膜不需為連續的。在另一實施例中，可在將發泡體層層壓在一起之前進行以普通或安全墨水在內部表面上印刷。

用於圖 1 中所示之墨水容納物件之非發泡體層中的聚合材料包括一或多種熔融可處理有機聚合物，其可包括熱塑性材料或熱塑性彈性體材料。熱塑性材料一般為在充分加熱超過其玻璃轉變溫度時流動，或超過其熔融溫度半結晶，且在冷卻時變成固體的材料。

一般被認為非彈性體的可用於本揭示中所述之墨水容納

物件中之熱塑性材料包括(例如)：聚烯烴，諸如等規聚丙烯、低密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、非常低密度之聚乙烯、中等密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丁烯、非彈性體聚烯烴共聚物或三聚物(諸如乙烯/丙烯共聚物)及其摻合物；諸如以商標ELVAX可購自E. I. DuPont de Nemours, Inc. (Wilimington, Del.)之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；諸如以商標PRIMACOR可購自E. I. DuPont de Nemours之乙烯丙烯酸共聚物；諸如以商標SURLYN可購自E. I. DuPont de Nemours, Inc.之乙烯甲基丙烯酸共聚物；諸如以商標BYNEL可購自E. I. DuPont de Nemours, Inc.之乙烯乙酸乙烯酯丙烯酸酯共聚物；聚甲基丙烯酸甲酯；聚苯乙烯；乙烯乙烯醇；包括非晶聚酯之聚酯；諸如以商標ZEONEX可購自Zeon Chemical之環脂族非晶聚烯烴，及聚醯胺。可視情況添加諸如黏土及滑石之填充劑以改良熱塑性材料之彎曲硬度。

聚烯烴之較佳有機聚合物及均聚物及共聚物包括聚乙炔、聚丙烯及聚丁烯均聚物及共聚物。

具有彈性體性質之熱塑性材料通常被稱為熱塑性彈性體材料。一般將熱塑性彈性體材料界定為好似其在環境溫度下共價交聯、展示高彈性及低潛變而起作用但類似熱塑性非彈性體而處理並在加熱超過其軟化點時流動的材料。可用於墨水容納物件中之熱塑性彈性體材料包括(例如)線性、徑向、星形及錐形嵌段共聚物(例如，苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物、苯乙烯-

(乙烯-丙烯-)嵌段共聚物及苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)；諸如以商標HYTREL可購自E. I. DuPont de Nemours, Inc.之聚醚酯；彈性體乙烯-丙烯共聚物；諸如以商標MORTHANE可購自Morton International, Inc. (Chicago, Ill.)之熱塑性彈性體聚胺基甲酸酯；聚乙烯醚；諸如以式 $(CH_2CHR)_x$ 表示的聚 α 烯烴基熱塑性彈性體材料，其中R為含有2至10個碳原子之烷基，及基於茂金屬催化之聚 α 烯烴，諸如AFFINITY(可購自Dow Plastics Co. (Midland, Mich)之乙烯/聚 α 烯烴共聚物)。在本申請案中，術語 α 烯烴意謂具有三個或三個以上碳原子且具有 $-CH=CH_2$ 基團之烯烴。

圖1中之多層墨水容納物件之發泡體層18、20較佳為諸如US 2003/0232210中所述之經定向、高熔融強度聚丙烯發泡體。發泡體層18、20可藉由使用包括主要量之高熔融強度聚丙烯及包括半結晶或非晶熱塑性聚合物之次要量之第二聚合物組份的可發泡混合物而製備。亦可使用包括高熔融強度聚丙烯及兩種或兩種以上添加之聚合物的聚合物混合物。

可用於發泡體層18、20中之高熔融強度聚丙烯包括含有50重量%或以上，較佳至少70重量%丙烯單體單元的均聚物及共聚物且具有 190°C 下在25 cN至60 cN之範圍內的熔融強度。可使用拉伸流變儀藉由在 190°C 下且以0.030 cc/sec之速率將聚合物擠壓穿過具有41.9 mm之長度的2.1 mm直徑毛細管來便利地量測熔融強度；接著以恆定速率

伸展股線同時量測以特別伸長率伸展之力。較佳地，如 WO 99/61520 中所述，聚丙烯之熔融強度係在 30 cN 至 55 cN 之範圍內。

線性或直鏈聚合物(諸如習知等規聚丙烯)之熔融強度隨溫度而迅速減小。相反，高度分枝之聚丙烯之熔融強度並不隨溫度而迅速減小。有用的聚丙烯樹脂係分枝或交聯之聚丙烯樹脂。該等高熔融強度聚丙烯可藉由此項技術中一般已知之方法而製備。可參考美國專利第 4,916,198 號 (Scheve 等人)，該案描述藉由在受控氧環境中照射線性丙烯而製備的具有應變硬化伸長黏度之高熔融強度聚丙烯。其他有用的方法包括添加化合物至熔融聚丙烯以引入分枝及/或交聯的方法，諸如美國專利第 4,714,716 號 (Park)、WO 99/36466 (Moad 等人) 及 WO 00/00520 (Borve 等人) 中所述之方法。高熔融強度聚丙烯亦可藉由如美國專利第 5,605,936 號 (Denicola 等人) 中所述照射樹脂而製備。另外其他有用的方法包括如 J. I. Raukola, *A New Technology To Manufacture Polypropylene Foam Sheet And Biaxially Oriented Foam Film*, VTT Publications 361, Technical Research Center of Finland, 1998 中及以引用的方式併入本文中之美國專利第 4,940,736 號 (Altepping 與 Nebe) 中所述形成雙極性分子量分布。

可發泡聚丙烯可由聚丙烯均聚物單獨製成或可包括具有 50 重量%或以上聚丙烯單體含量的共聚物。另外，可發泡丙烯可包括丙烯均聚物或共聚物與除丙烯均聚物或共聚物

之外之均聚物或共聚物的混合物或摻合物。

特別有用的丙烯共聚物為丙烯與一或多種非丙烯系(non-propylenic)單體之共聚物。丙烯共聚物包括丙烯與選自乙烯、C3-C8 α 烯烴及C4-C10二烯之烯烴單體的無規、嵌段及接枝共聚物。丙烯共聚物亦可包括丙烯與選自由C3-C8 α 烯烴組成之群的 α 烯烴之三聚物，其中該等三聚物之 α 烯烴含量較佳小於45重量%。C3-C8 α 烯烴包括1-丁烯、異丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3,4-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、3-甲基-1-己烯及其類似物。C4-C10二烯之實例包括1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、異戊二烯、1,5-己二烯、2,3-二甲基己二烯及其類似物。

可添加至可發泡組合物中之高熔融強度聚丙烯的次要量(小於50重量%)之其他半結晶聚合物包括高密度、中等密度、低密度及線性低密度聚乙烯、氟聚合物、聚(1-丁烯)、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、離聚物及熱塑性彈性體(諸如苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯(SEBS)及乙烯/丙烯/二烯共聚物(EPDM))。

次要量(小於50重量%)之非晶聚合物可添加至高熔融強度聚丙烯。合適之非晶聚合物包括(例如)聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、彈性體(諸如苯乙烯系嵌段共聚物，例如，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS))、聚丁二

烯、聚異戊二烯、聚氯丁二烯、苯乙烯與二烯之無規及嵌段共聚物(例如，苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR))、乙烯-丙烯-二烯單體橡膠、天然橡膠、乙烯丙烯橡膠、聚對苯二甲酸乙二酯(PETG)。非晶聚合物之其他實例包括(例如)聚苯乙烯-聚乙烯共聚物、聚乙烯環己烷、聚丙烯腈、聚氯乙烯、熱塑性聚胺基甲酸酯、芳族環氧樹脂、非晶聚酯、非晶聚醯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、聚苯醚合金、高衝擊聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、氟化彈性體、聚二甲基矽氧烷、聚醚醯亞胺、非晶氟聚合物、非晶聚烯烴、聚苯醚、聚苯醚-聚苯乙烯合金、含有至少一非晶組份之共聚物及其混合物。

除高熔融強度聚丙烯之外，發泡體層可含有其他添加之組份，諸如染料、微粒材料、著色劑、紫外吸收材料、無機添加劑及其類似物。有用的無機添加劑包括 TiO_2 、 CaCO_3 ，或諸如矽灰石玻璃纖維及雲母之高縱橫比填充劑。可藉由下列步驟製備經定向、高熔融強度聚丙烯發泡體：

(1)在足以形成熔融混合物之溫度及壓力下在具有出口成形孔口之裝置中混合至少一高熔融強度聚丙烯與至少一起泡劑，其中該起泡劑均一地分布於聚丙烯各處；

(2)將裝置之出口處的熔融混合物之溫度降低至不多於淨聚丙烯之熔融溫度以上 30°C 的出口溫度，同時將熔融混合物維持於足以防止發泡之壓力下；

(3)使混合物通過出口成形孔口且將混合物暴露至大氣壓力，藉此起泡劑膨脹，引起導致發泡體形成之氣室形成，及

(4)使發泡體定向。

在定向步驟之前，因此產生之發泡體具有小於100 μm 之平均氣室大小，且有利地可提供具有小於50 μm 之平均氣室大小的發泡體。另外，所產生之發泡體具有70%或更大之封閉氣室含量。由於擠壓及後續定向，原始球形氣室可在加工方向上伸長以呈現扁橢球形組態。

使用單螺旋、雙螺旋或串列擠壓系統之擠壓製程可製備用於發泡體層之發泡體。此製程包含使一或多種高熔融強度丙烯聚合物(及用以形成丙烯聚合物摻合物之任何可選聚合物)與起泡劑(例如，物理或化學起泡劑)混合及加熱以形成熔融混合物。擠壓系統中之溫度及壓力條件較佳足以將聚合材料及起泡劑維持為均質溶液或分散液。較佳地，在不多於淨聚丙烯之熔融溫度以上30°C處發泡聚合材料，藉此產生所欲之性質(諸如均一及/或較小氣室大小)。

當使用化學起泡劑時，添加起泡劑至淨聚合物，將其混合，加熱至聚丙烯之 T_m 以上的溫度(在擠壓機內)以確保精細混合且進一步將其加熱至化學起泡劑之活化溫度，導致起泡劑之分解。系統之溫度及壓力受控制以維持大體上單相。在活化時形成之氣體大體上溶解或分散於熔融混合物中。藉由使混合物在通過出口/成形模之前通過擠壓機中之冷卻區來將所得單相混合物冷卻至不多於淨聚合物之熔

融溫度以上 30°C 的溫度，同時將壓力維持於 1000 psi (6.9 MPa) 處或以上。大體而言，化學起泡劑在引入至擠壓機之前與淨聚合物乾摻合(諸如在混合料斗中)。

在化學或物理起泡劑之情況下，隨著熔融混合物經由成形模退出擠壓機，其被暴露至低得多之大氣壓力，使起泡劑(或其分解產物)膨脹。此引起導致熔融混合物之發泡的氣室形成。當熔融混合物出口溫度在淨聚丙烯之 T_m 以上 30°C 處或以下，隨著起泡劑自溶液出來，聚合物之 T_m 之增加引起聚丙烯之結晶，其接著遏止發泡體氣室在幾秒(或最通常地，一秒之若干分之一)內之生長及聚結。此較佳導致較小及均一空隙在聚合材料中之形成。當出口溫度不多於淨聚丙烯之 T_m 以上 30°C 時，聚合物之拉伸黏度隨著起泡劑自溶液出來而增加且聚丙烯迅速結晶。當使用高熔融強度聚丙烯時，拉伸增稠行為尤其顯著。此等因素遏止發泡體氣室在幾秒(或最通常地，一秒之若干分之一)內之生長及聚結。較佳地，在此等條件下，發生較小及均一氣室在聚合材料中之形成。當出口溫度超過淨聚合物之 T_m 以上 30°C 時，聚合材料之冷卻可能需要更長時間，導致非均一、未被遏止之氣室生長。除 T_m 之增加之外，隨著起泡劑膨脹，可發生發泡體之絕熱冷卻。

物理或化學起泡劑可增塑聚合材料(亦即，降低聚合材料之 T_m 及 T_g)。在添加起泡劑的情況下，可在顯著低於在其他情況下可能需要之溫度的溫度下處理且發泡熔融混合物，且在一些狀況下可在高熔融強度聚丙烯之熔融溫度以

下處理熔融混合物。較低溫度可允許發泡體冷卻且安定化，亦即，達到充足凝固點以遏止進一步氣室生長且產生更小且更均一之氣室大小。

化學起泡劑在起泡劑之分解溫度以下的溫度處添加至聚合物，且通常在引入至擠壓機之前在室溫下添加至聚合物進料。接著在聚丙烯之熔融溫度以上但在化學起泡劑之活化溫度以下混合起泡劑以使其以未分解之形式分布於聚合物各處。一旦分散，可藉由將混合物加熱至化學起泡劑之其分解溫度以上的溫度來活化該劑。起泡劑之分解釋放氣體(諸如 N_2 、 CO_2 及/或水)，然而氣室形成受系統之溫度及壓力抑制。有用的化學起泡劑通常在 $140^\circ C$ 之溫度處或以上處分解且可包括分解助劑。可使用起泡劑之摻合物。

該等材料之實例包括合成偶氮基、碳酸鹽基及醯肼基分子，包括偶氮二甲醯胺、偶氮二異丁腈、苯磺醯肼、4,4-羥苯磺醯基-氨基脲(semi-carbazide)、對甲苯磺醯基氨基脲、偶氮二羧酸鋁、N,N'-二甲基-N,N'-二亞硝基對苯二甲醯胺及三肼基三嗪。此等材料之特定實例為 Celogen OT(4,4' 氧二苯磺醯肼)、Hydrocerol BIF(碳酸鹽化合物及聚碳酸之製劑)、Celogen AZ(偶氮二甲醯胺)及 Celogen RA(對甲苯磺醯基氨基脲)。其他化學起泡劑包括吸熱反應性材料，諸如釋放二氧化碳之重碳酸鈉/檸檬酸摻合物。特定實例包括以商標 SAFOAM 可購自 Reedy International Corp.之產品。

併入可發泡聚合物混合物中之起泡劑之量經選擇以產生

具有如藉由密度減小而量測的超過10%，更佳超過20%之空隙含量的發泡體。大體而言，較大發泡體空隙含量為後續最終使用減小發泡體密度、重量及材料成本。

單級擠壓裝置可用以製造發泡體，且係供化學起泡劑使用之較佳製程。雙螺旋擠壓機可用以發泡聚丙烯與起泡劑之熔融混合物，儘管將理解，亦可使用單螺旋擠壓機。借助於料斗將聚丙烯引入至擠壓機中。化學起泡劑通常與聚合物一起添加但可進一步在下游添加。可在聚合物已熔融之點下游的位置處使用流體操縱構件來添加物理起泡劑。

當使用化學起泡劑時，中間區一般維持於足以起始化學起泡劑之高溫下，繼之以後續較冷區。擠壓機之初始區之溫度須足以熔融聚丙烯且提供與起泡劑之均質熔融混合物。擠壓機之最終區經設定以達成所要擠出物出口溫度。使用單級擠壓製程來產生均質可發泡混合物需要在較短距離內混合及自操作溫度及壓力轉變至出口溫度及壓力。為達成合適之熔融混合物，擠壓機螺旋之大致第一半可具有捏合聚合物且使其移動穿過擠壓機的混合及輸送元件。螺旋之第二半可具有用以在冷卻同時使聚合物材料與起泡劑混合成均質混合物的分布混合元件。操作及出口壓力(及溫度)應足以防止起泡劑引起擠壓機中之氣室形成。操作溫度較佳足以熔融聚合物材料，而擠壓機之最後區較佳處於將使擠出物達到出口溫度的溫度下。

在擠壓機之出口端處，將可發泡、可擠壓組合物計量至

具有成形出口孔口之模中。一般而言，隨著起泡劑與熔融混合物分離，其對聚合材料之增塑效應減小且聚合材料之剪切黏度及彈性模數增加。剪切黏度增加在 T_m 處比在 T_g 處急劇得多，使得對於半結晶聚合物之發泡溫度之選擇比對於非晶聚合物之發泡溫度之選擇嚴格得多。隨著聚合材料之溫度接近淨聚合物之 T_m 且變得更黏性，氣室不能一樣容易地膨脹或聚結。隨著發泡體材料進一步冷卻，其以模之出口成形孔口之整體形狀凝固。

起泡劑濃度、出口壓力及出口溫度可具有對所得發泡體之性質(包括，發泡體密度、氣室大小及氣室大小之分布)的顯著效應。一般而言，出口溫度愈低，已發泡之材料之氣室大小愈均一且愈小。此係由於在較低出口溫度下，拉伸黏度較高，產生較慢氣室生長。以低於正常擠壓溫度(亦即，不多於淨聚合材料之 T_m 以上 30°C)擠壓材料產生了具有較小、均一氣室大小之發泡體。

一般而言，隨著熔融混合物退出模，較佳地在短距離內具有大壓降。使溶液保持於相對高之壓力下直至其退出模為止有助於形成均一氣室大小。維持出口壓力與環境壓力之間的大壓降亦可有助於熔融混合物之快速發泡。用於形成具有均一氣室之發泡體的下限將視所使用之特別起泡劑/聚合物系統而定。一般而言，對於可用於本發明中之高熔融強度聚丙烯而言，用於形成可接受均一之氣室的出口壓力下限大致為7 MPa(1000 psi)，較佳10 MPa(1500 psi)，更佳14 MPa(2000 psi)。可在低出口溫度及高起泡劑濃度

下產生最小氣室大小。然而，在任何給定溫度及壓力下，存在一起泡劑濃度，多分散性將在該起泡劑濃度處及以上增加，由於聚合物以起泡劑而變得過飽和且形成兩相系統。

對於特別熔融混合物之最適出口溫度、出口壓力及起泡劑濃度將視眾多因素而定，該等因素諸如：所使用之聚合物之類型及量；聚合物之物理性質(包括黏度)；聚合物與起泡劑之互溶度；所使用之添加劑之類型及量；待產生之發泡體之厚度；所要密度及氣室大小；及發泡體將與另一發泡體還是未發泡之材料一起共擠壓；及模間隙及模孔口設計。

關於高熔融強度經定向之發泡體之製備的其他細節可見於受讓人之已公開之申請案 WO02/00412 中。

為最佳化發泡體之物理性質，聚合物鏈應較佳沿至少一主軸定向(單軸)，且可進一步沿兩個主軸定向(雙軸)。分子定向度一般由抽拉比(亦即，最終長度與原始長度之比)界定。

在定向後，賦予發泡體之聚丙烯組份較大結晶性且發泡體氣室之尺寸改變。典型氣室具有分別與加工方向及橫向方向上之定向度成比例的主要方向 X 及 Y。垂直於發泡體之平面的次要方向 Z 保持與在定向之前的氣室之橫截面尺寸大體上相同(或可適度地小於該尺寸)且因此發泡體之密度隨定向而減小。在定向之後，氣室形狀整體為扁橢球形。用於定向之條件經選擇以致發泡體之完整性得以維

持。因此，當在加工方向及/或橫向方向上伸展時，定向溫度經選擇以致連續相之實質撕裂或破碎得以避免且發泡體完整性得以維持。若定向溫度過低或定向比過分高，則發泡體特別易受撕裂、氣室斷裂或甚至劇變失效。大體而言，發泡體在玻璃轉變溫度與淨聚丙烯之熔融溫度之間的溫度下定向。較佳地，定向溫度係在淨聚合物之 α 轉變溫度以上。該等溫度條件許可在X及Y方向上之最適定向而不會損失發泡體完整性。

在定向之後，氣室形狀相對平坦且具有相異邊界。氣室一般與發泡體之主要表面共平面，且主軸在加工(X)方向及橫向(Y)方向(定向方向)上。氣室之大小係均一的且與起泡劑之濃度、擠壓條件及定向度成比例。當使用高熔融強度聚丙烯時，封閉氣室之百分比並不會在定向之後顯著改變。相反，習知聚丙烯發泡體之定向導致氣室破裂及發泡體之撕裂，減小封閉氣室之百分比。發泡體基質中之氣室大小、分布及量可藉由諸如掃描電子顯微法之技術而確定。有利地，較小氣室大小與具有較大氣室大小之發泡體對比增加發泡體物件之失透度，且可能不需要失透劑。

在定向步驟中，在加工方向上伸展發泡體且可同時或順序地在橫向方向上伸展發泡體。伸展條件經選擇以增加聚合物基質之結晶性及發泡體之空隙體積。已發現，經定向之發泡體即使在與未經定向之發泡體對比時具有相對低之密度，仍具有顯著增強之抗張強度。可藉由在 α 轉變溫度以上且在聚丙烯之熔融溫度以下的溫度處在相互垂直之方

向上伸展來雙軸地定向發泡體。一般而言，首先在一方向上且接著在垂直於第一方向之第二方向上伸展膜。然而，必要時可同時在兩個方向上實現伸展。若雙軸定向係所要的，則較佳地沿兩個主軸同時定向發泡體而非順序地定向發泡體。已發現，同時雙軸定向與順序雙軸定向相比提供改良之物理性質(諸如抗張強度及抗撕裂性)，且致能發泡體/非發泡體多層構造(其中非發泡體層係下部熔融聚合物)之製備。

在典型順序定向製程中，首先經一組旋轉滾筒在擠壓方向上伸展膜，且接著借助於拉幅裝置來在橫斷該擠壓方向的方向上伸展膜。或者，可以拉幅裝置在加工方向與橫向方向上伸展發泡體。發泡體可在一或兩個方向上伸展達3至70倍總抽拉比(MD×CD)。大體而言，使用具有較小氣室大小之發泡體可達成較大定向；具有大於100微米之氣室大小的發泡體並不易於定向20次以上，而具有50微米或以下之氣室大小的發泡體可伸展達至多70倍總抽拉比。另外，在伸展之後，具有較小平均氣室大小之發泡體展示較大抗張強度及斷裂伸長率。

在第一定向(或伸展)步驟期間聚合物發泡體之溫度影響發泡體性質。大體而言，第一定向步驟係在加工方向上。如此項技術中所已知，定向溫度可受加熱滾筒之溫度或受輻射能之添加(例如，藉由紅外燈)控制。可利用溫度控制方法之組合。過低之定向溫度可能導致撕裂發泡體及氣室之斷裂。過高之定向溫度可能引起氣室破裂及對滾筒之黏

著。定向一般在介於玻璃轉變溫度與淨聚丙烯之熔融溫度之間的溫度下或在約110°C至170°C，較佳110°C至140°C下進行。在垂直於第一定向之方向上的第二定向可能係所要的。該第二定向之溫度一般類似於或高於第一定向之溫度。

在已伸展發泡體之後，可進一步處理其。舉例而言，可藉由使發泡體經受足以進一步結晶聚丙烯之溫度同時抑制發泡體在兩個伸展方向上收縮來退火或熱定型發泡體。

必要時，可藉由藉此項技術中已知之技術在熱及/或壓力下壓印發泡體物件或多層物件來賦予該物件透明或半透明區域。此壓印步驟較佳在塗覆墨水容納塗料層之後對經定向之物件執行。壓印使發泡體層之氣室破裂，導致抵抗光複製之透明或半透明區域。

發泡體之最終厚度將部分地藉由擠壓厚度、定向度及任何額外處理而確定。製程提供比藉由先前技術製程一般可達成之發泡體薄的發泡體。多數發泡體在厚度上受氣室大小限制。與定向結合之較小氣室大小(<50 μm)允許1密耳至100密耳(約25 μm 至2500 μm)之發泡體厚度及比較大氣室發泡體大的失透度。對於安全文件應用而言，較佳地，經定向之發泡體層之厚度為自約1密耳至10密耳(約25 μm 至259 μm)，較佳為2密耳至6密耳(約50 μm 至150 μm)。

以上處理技術可用以生產包括至少一高熔融強度聚丙烯發泡體層的多層物件。發泡體可與具有大體上高於或低於發泡體之處理溫度之處理溫度的材料一起共擠壓，同時仍

獲得所要結構及氣室大小。將預期，在擠壓發泡體時將發泡體暴露至相鄰熱聚合物可能使發泡體氣室(尤其與較熱材料直接接觸之氣室)繼續生長且聚結超過其所要大小或可能使發泡體材料熔融或破裂。發泡體可與非發泡體熱塑性聚合物層一起共擠壓或可與墨水容納層一起共擠壓。

本文中所述之共擠壓製程可用以製造包括兩個層或以上之發泡體材料。可藉由以適當之進料塊(feedblock)(例如，多層進料塊)裝備模或藉由使用多葉或多歧管模(諸如可購自 Cloeren(Orange, Tex)之3層葉模)來生產層化材料或物件。可以包括相同或不同材料之發泡體層製造具有多個相鄰發泡體層之材料或物件。根據本文中所述之製程而製造的發泡體物件可包括一或多個內部及/或外部發泡體層。在該狀況下，可使用以上所述擠壓方法中之一者來處理包括高熔融強度聚丙烯可發泡材料之每一可擠壓材料，其中將熔融混合物饋入至多層進料塊(或多歧管模)上之不同入口，且在退出模之前使熔融混合物在一起。層以一般與以上對於擠壓製程所述相同的方式發泡。多層製程亦可用以擠壓發泡體與其他類型之材料(諸如熱塑性膜及黏著劑)。當生產多層化物件時，較佳地使用具有類似黏度且提供層間黏著之材料來形成相鄰層。

當多層物件包括一發泡體層及一膜層(在一或兩個表面上)時，與單層發泡體相比，較大定向度及改良之抗張性質可係可能的。

借助於一些附加手段(諸如黏著劑)，亦可藉由將非發泡

體層層壓至一發泡體層或藉由在擠出發泡體退出其各別成形孔口時層化擠出發泡體來製備多層發泡體物件。有用的經層壓之構造包括高熔融強度聚丙烯發泡體層與一熱塑性膜層或一稀鬆層(諸如非編織層)。可使用之其他技術包括擠壓塗佈及以引用的方式併入之美國專利第5,429,856號中所述之內含共擠壓(inclusion coextrusion)。多層物件可如先前所述定向。

多層墨水容納物件亦可具有一介於相鄰發泡體層、非發泡體層或墨水容納層之間以改良其之間的黏著性之可選黏結層(在圖1中未圖示)。有用的黏結層包括可擠壓聚合物, 諸如乙烯乙酸乙烯酯聚合物及經改質之乙烯乙酸乙烯酯聚合物(以酸、丙烯酸酯、順丁烯二酸酐個別或結合地改質)。黏結層可由此等材料單獨地或作為此等聚合物與熱塑性聚合物組份之摻合物組成。黏結層聚合物之使用在此項技術中係熟知的且視待結合之兩個層之組合物而變化。用於擠壓塗佈之黏結層可包括以上所列出之相同類型之材料及常用以增強經擠壓塗佈之層之黏著的其他材料(諸如聚乙烯亞胺)。黏結層可藉由共擠壓、擠壓塗佈、層壓或溶劑塗佈製程而塗覆至發泡體層、非發泡體層或墨水吸收性層。

較佳地, 多層墨水容納物件之發泡體層厚度在自約20密耳厚至約100密耳厚(約500 μm 至2500 μm)之範圍內。多層基板之每一非發泡體層可在自1密耳至40密耳(約25 μm 至1000 μm)之範圍內。若非發泡體層係內部硬挺層, 則厚度一般自約10密耳至30密耳(約250 μm 至750 μm)。若非發泡

體層係墨水容納熱塑性膜層，則厚度一般自約1密耳至4密耳(約25 μm 至100 μm)。在定向之前，多層物件之總厚度可視所要最終使用而變化，但對於安全文件而言，厚度一般自約20密耳至120密耳(約500 μm 至3050 μm)。多層物件及個別膜及發泡體層之厚度(或體積分率)主要視最終使用應用及多層化膜之所要複合機械性質而定。該等多層物件具有至少2個層，較佳地至少3個層之構造。

視所選擇之聚合物及添加劑、層之厚度及所使用之處理參數而定，墨水容納物件將通常在不同層數處具有不同性質。亦即，相同性質(例如，抗張強度、模數、彎曲硬度、抗撕裂性)對於兩種特別材料在與兩種其他材料對比時可在不同層數處經受最大值。舉例而言，發泡體層一般具有良好抗撕裂傳播性，但較不良之抗撕裂起始性。熱塑性膜一般具有良好抗撕裂起始性，但較不良之抗撕裂傳播性。具有發泡體與熱塑性膜層之多層物件提供兩種所欲之屬性。非發泡體層中之每一者通常包括相同材料或材料組合，儘管其可包括不同材料或材料組合。

多層膜通常藉由熔融處理(例如，擠壓)而製備。在一較佳方法中，發泡體及非發泡體層一般同時形成，在處於熔融狀態時接合，且冷卻。亦即，較佳地，層大體上同時經熔融處理，且更佳地，層大體上同時經共擠壓。以此方式形成之產物擁有統一構造且具有廣泛範圍之有用、唯一及未預期之性質，其提供廣泛範圍之有用、唯一及未預期之應用。

在一根據本發明之較佳方法中，利用印刷製程來塗覆經印刷之標誌(諸如字元、影像、文字、標識等)至墨水容納層。可結合本發明利用許多墨水，包括有機溶劑基墨水、水基墨水、相變墨水及輻射可聚合墨水。視所使用之印刷技術而定，較佳墨水可包括水基墨水。可結合本發明利用各種著色劑之墨水。在一些應用中可合適之著色劑之實例包括染料基著色劑及顏料基著色劑。合適之印刷方法之實例包括雷射印刷、凹板印刷、平版印刷、絲網印刷、靜電印刷、凹版及彈性凸版印刷。

墨水容納物件較佳包括一或多個安全特徵。已開發出安全特徵來鑑認安全文件，且安全特徵可為外顯或內隱的。外顯安全特徵包括全息圖及其他繞射光學可變影像、透明或半透明區域、經壓印之影像、浮水印及色移膜或墨水，而內隱安全特徵包括僅在某些條件(諸如在某一波長之光、偏振光或回向反射光下檢驗)下可見之影像。甚至更複雜之系統需要專門電子設備來檢驗文件且驗證其真實性。

合適之安全特徵可包括(例如)經印刷之標誌或經反轉印刷之標誌或膜(諸如色移膜、同素異構膜、偏振膜、螢光膜、發光膜、磷光膜、珠光膜、全息膜、反射膜、金屬膜及磁性膜)。安全特徵之額外實例可包括(例如)細線、粒子或纖維、浮水印、壓花及透明及/或半透明區域。安全特徵可包括具有光學性質之材料，諸如液晶、全息圖、光學透鏡、微透鏡、菲涅爾透鏡(Fresnel lens)、光學濾光片、

偏振濾光片、反射元件、光致變色元件、熱致變色元件、莫耳紋(Moiré)圖案及經壓印之影像或其他三維元件。安全特徵亦可包括特殊墨水，諸如色移墨水、同素異構墨水、偏振墨水、螢光墨水、發光墨水、磷光墨水、珠光墨水、全息墨水、反射墨水、金屬墨水及磁性墨水或其組合。

在一些應用中可合適之安全特徵之實例包括人臉之照片、序號、人指紋之表示、條碼、透明區域及持卡者之簽名表示及其類似物。一特別有用的安全特徵包括一實施例，其中添加著色劑至一經壓印之發泡體/膜/發泡體構造中之一熱塑性膜層。正常地，歸因於發泡體層之失透度，膜層中之著色劑並不易於可見。然而，在壓印發泡體層中之一或兩者時，產生半透明區域且顯露有色膜。

在一些實施例中，安全特徵可在發泡體層或熱塑性膜層之表面上，可分散於發泡體層或膜層中，或可層壓至膜層或層壓至發泡體層。

在一些實施例中，安全特徵可包括一嵌入於熱塑性膜層中之核心或嵌入於熱塑性膜層中之複數個側向間隔之核心。該核心可包括具有染料或顏料之熱塑性聚合物，或可包括溶解或分散於其中之微粒材料。合適之微粒材料包括(例如)色移粒子、同素異構粒子、偏振粒子、螢光粒子、發光粒子、磷光粒子、珠光粒子、反射粒子、金屬粒子及磁性粒子或其組合。

在一些實施例中，安全特徵可使用(例如)內含共擠壓製程而與膜層或發泡體層一起共擠壓。

在一些實施例中，構造之相鄰層中的一或多個安全特徵可用於對位中以提供視覺安全特徵。

壓印可顯著減少自發泡體氣室/聚合物界面散射的光，導致產生構造中之膜層中及/或發泡體層中之半透明或幾乎透明之區。經由選擇壓印工具，含有標誌之一些區可保持未經壓印(仍大體上不透明)，而其他區係大體上透明的，允許在反射或透射光中驗證。經壓印之標誌之透明度及在未經壓印之區域中散射的光之稠度可用於確定未試圖經由添加透明膜來偽造。預料減少發泡體之光散射的其他方法，包括真空、加壓噴射、錘擊、以點矩陣印刷頭撞擊及局部熔融。物件之壓印可提供觸覺安全特徵，其係視覺上受損所欲的。

在發泡體/膜/發泡體構造中，壓印可顯露中心膜。此構造在中心膜層係安全膜或雙折射多層光學膜時特別有用。此可在壓印製程顯露中心膜之一些部分同時使其他區域未經壓印時特別有用。另一實施例將包括一在經壓印及未經壓印之區域中提供不同安全特徵的中心安全膜。舉例而言，若中心安全膜之經壓印之區域提供透射光中之一色彩而未經壓印之區域提供透射光中之一不同色彩，則此雙重安全特徵將極其難以複製或偽造。

若有需要，物件可塗佈有白色失透塗料且可使用安全印刷墨水。大體而言，可添加諸如 TiO_2 或 CaCO_3 之失透劑至墨水容納塗料。然而，由於較小發泡體氣室大小及入射光之散射係天然失透的，故額外失透劑可能不必要。必要

時，一些區域可保持未經塗佈以允許藉由施加熱及/或壓力來在物件上壓印透明或半透明區域，其至少部分地熔融發泡體層且使氣室破裂。透明區域之置放亦可為安全特徵。一些此等透明區域或視窗可能在兩側上缺乏失透塗料以觀看透射光。其他視窗可能在一側上不具有塗料，且在相反側上具有白色或黑色塗料。

亦可實踐其他安全特徵，諸如熱燙印全息圖(透明或經鋁蒸氣塗佈)、以色移及/或磁性墨水印刷，及雷射切除以產生在保持鄰近強背光時變得顯而易見的小孔洞。

實例

測試方法

下列測試方法用於以下之實例中。

抗化學性測試方法：

將18平方毫米之經塗佈之膜或經塗佈及塗墨之膜浸沒於指定化學品中歷時30分鐘。由於膜浮動，故使用打漩或攪拌來維持化學品與經塗佈之膜接觸。在移除後，摩擦樣本(輕微地)，且根據此表而對塗料及/或墨水移除進行計分：

條件	全部脫落	>50%脫落	<50%脫落	微小改變	未受影響
計分	0	1	2	3	4

通常所測試之化學品包括：乙醇、丙酮、二甲苯、汽油、20%乙酸、5% HCl、5%硫酸、5%次氯酸鈉(漂白)、5% NaOH、過氧化氫、DEG(二甘醇)、四氯乙烯及合成汗液(synthetic sweat)(DIN 53160)。

在墨水容納層不交聯的情況下，溶劑基聚胺基甲酸酯塗料之抗化學性相對不良，其等級對於大多數溶劑而言為0或1。然而，當塗料聚合物得以交聯時，則等級一般而言增加至3及4。

墨水塗佈方法：

使用一Little Joe平版打樣機(Offset Proving Press)來將墨水塗佈至基板上。在經塗佈之基板之4"×6"面積之上均勻地添加0.2 ml之SICPA濕潤平版墨水(紅色)。

墨水容納性測試方法：

在塗佈且塗墨經定向之發泡體基板之後，允許樣本定型歷時30秒。接著以清潔Kim Wipe(摺疊若干次以發現清潔點)強力地摩擦墨水歷時30秒。接著如以下所述給予墨水容納性等級。

條件	全部脫落 (<5%剩餘)	多數脫落 (>75%)	約50% 脫落	微小改變	未受影響
計分	0	1	2	3	4

靜電耗散測試方法：

充電經塗佈基板之一3吋×5吋樣本，且使用ASTM COF測試方法D1894來量測電荷耗散時間。良好靜電耗散時間經確定小於0.1秒，且可接受耗散時間經確定小於1秒。

摩擦係數量測測試方法：

使用與ASTM COF測試方法D1894等效之Instron Coefficient of Friction(Instron摩擦係數)(COF)測試方法(TM 276)來量測經塗佈之基板之靜態及動態摩擦係數。

成份及材料

以下之表描繪用於以下之實例中之成份及材料的商標、供應商及供應商位置。

一般性描述	商標	供應商(位置)
基質聚合物		
脂族聚胺基甲酸酯	"SU26-248"	Stahl USA(Peabody, MA)
墨水吸收聚合物		
SIS嵌段共聚物	"Kraton 1107"	Kraton Polymers(Houston, TX)
交聯劑		
異氰酸酯	"N-75"	Bayer AG(Pittsburg, PA)
無機填充劑		
煙霧狀二氧化矽	"Cabosil TS-720"	Cabot Corp.(Billierica, MA)
多孔二氧化矽珠粒	"Gasil 23F"	Ineos Silicas, Ltd,(Wannington, England)
抗靜電劑		
第四銨化合物	"Cyastat 609"	Cytec Industries, Inc. (West Paterson, NJ)
防黏劑		
丙烯酸珠粒	"MX-800S"	Esprux Technologies(Sarasota, FL)
多孔二氧化矽珠粒	"EBN"	Ineos Silicas, Ltd,(Wannington, England)

基板

在以下之所有實例中，所使用之基板係諸如 US2003/0232210 中所述的經氮電暈處理之經定向之發泡體基板。

Kraton 1107 溶液之製備：

在以下之所有實例中，藉由將 12.5 份之 Kraton 1107 與 87.5 份甲苯組合且允許在加熱浴(60℃)中攪動混合物歷時 4

小時直至Kraton完全溶解為止來製備Kraton 1107溶液。

實例 1：

藉由組合所有成份且在室溫下使其混合直至良好摻合為止(歷時約一小時之高剪切力混合)來製備表1中所述之組合物。

表 1

材料	材料描述	濕潤份	乾燥份
SU 26-248	於甲苯中之聚胺基甲酸酯	100	25
N-75	異氰酸酯交聯劑	10	7.5
Cabosil TS-720	煙霧狀二氧化矽	4	4
Kraton 1107溶液	於甲苯中之Kraton	50	6.25
丙烯酸珠粒	防黏劑	7.5	7.5
Cyastat 609	抗靜電劑	10	5
MEK		101	0
總數		282.5	55.25

使用反轉凹板塗佈方法來將以上組合物塗佈至經定向之發泡體基板之兩側上。乾燥塗料厚度大致為8微米(μm)。將烘箱溫度設定於82°C且線速度為10公尺/分鐘。

以上經塗佈之物件之靜電耗散為0.02秒。墨水吸收等級為2，且摩擦為0.84 μs (靜態)及0.70 μk (動態)。

實例 2：

藉由組合所有成份且在室溫下使其混合直至良好摻合為止(歷時約一小時之高剪切力混合)來製備表2中所述之組合物。

表 2

材料	材料描述	濕潤份	乾燥份
SU 26-248	於甲苯中之聚胺基甲酸酯	100	25
N-75	異氰酸酯交聯劑	10	7.5
Ineos EBN	防黏劑/多孔二氧化矽(8.5 μm)	9.5	9.5
Kraton 1107溶液	於甲苯中之Kraton	50	6.25
Ineos Gasil 23F	防黏劑/多孔二氧化矽(6 μm)	6	6
Cyastat 609	抗靜電劑	10	5
MEK		156	0
總數		337.5	55.25

使用反轉凹板塗佈方法來將以上組合物塗佈至經定向之發泡體基板之兩側上。乾燥塗料厚度大致為9 μm 。將烘箱溫度設定於82°C且線速度為10公尺/分鐘。

以上經塗佈之物件之靜電耗散為1.04秒，且墨水吸收等級為2。

在以下之表3中評估且評定來自實例1及2之樣本的抗化學性。

表 3

實例	丙酮	二甲苯	汽油	氫氧化鈉	四氯乙烯
1	3.5	3.5	3.5	4	4
2	3.5	4	4	4	4

實例 3：

藉由製造以下之表4中所述的三種塗料組合物來檢查Kraton與聚胺基甲酸酯之摻合比。使用Meyer棒#18來塗佈所有三種塗料。在一55°C烘箱中乾燥塗料歷時5分鐘。

表 4

材料	組合物3A	組合物3B	組合物3C
SU 26-248	10份	10份	10份
N-75	1份	1份	1份
Cabosil TS-720	0.5份	0.5份	0.5份
Kraton 1107溶液	5份	10份	15份
丙烯酸珠粒	0.7份	0.7份	0.7份
Cyastat 609	1份	1份	1份
MEK	10份	10份	10份
抗靜電性質	0.03秒	0.07秒	0.17秒
墨水容納性等級	2	3	3

實例 4：

製備包含下列各物之塗料組合物：50份 SU26-248、5份 N-75、25份 Kraton溶液(於甲苯中之12.5% Kraton 1107)、4份丙烯酸珠粒、5份 Cystat 609及31份 MEK。將60份之此組合物與1份 Cab-o-sil TS720煙霧狀二氧化矽組合以製造組合物4A，且將60份之塗料組合物與1份 Sasol鋁氧組合以製造組合物4B。使用 Meyer棒#18來將兩種組合物塗佈至經定向之發泡體基板上，且如以下之表5中所示評估其性質。

表 5

組合物	墨水容納性等級	靜態COF	動態COF
4A	2	0.61 μ s	0.55 μ k
4B	2	0.86 μ s	0.70 μ s

注意，墨水容納性不受無機填充劑之類型影響，但摩擦係數在二氧化矽填充劑的情況下更佳。

比較實例 A：

以濕潤平版墨水印刷未經塗佈經定向之發泡體基板。基板之抗靜電性質不良，其靜電耗散時間無限。墨水容納性計分為0且摩擦非常高(定性地評估，由於歸因於基板之高靜電而不能執行定量測試)。

比較實例B：

藉由在一小瓶中混合所有成份來製備包含10份SU26-248、1份N-75及15份Kraton溶液(於甲苯中之12.5% Kraton 1107)之塗料組合物。使用Meyer棒#18來將組合物塗佈至經定向之發泡體基板上以產生大致8微米之乾燥塗料厚度。在一55℃烘箱中乾燥經塗佈之基板歷時5分鐘，接著以濕潤平版墨水印刷該基板。此基板之抗靜電性質不良，其靜電耗散時間無限。墨水容納性計分為2，且摩擦非常高(定性地評估，由於歸因於基板之高靜電而不能執行定量測試)。

比較實例C：

藉由在一小瓶中混合所有成份來製備包含12份SU26-248、1.2份N-75、0.5份Cabosil TS-720、0.7份丙烯酸珠粒、12份MEK及1份Cyastat 609之塗料組合物。使用Meyer棒#18來將組合物塗佈至經定向之發泡體基板上，且在一55℃烘箱中乾燥其歷時5分鐘，接著以濕潤平版墨水印刷該基板。經塗佈之基板之墨水容納性非常不良，其計分為0。抗靜電性質優良，其耗散時間為0.01秒。

已描述本發明之各種實施例。此等及其他實施例係在下列申請專利範圍之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為一多層墨水容納物件之橫截面圖。

【主要元件符號說明】

10	墨水容納物件
12	非發泡體層
14	非發泡體層之主要表面
16	非發泡體層之主要表面
18	發泡體層
20	發泡體層
22	發泡體層之主要表面
24	發泡體層之主要表面
26	墨水容納塗料層
28	墨水容納塗料層

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種墨水容納物件，其包括一基板，該基板在其至少一部分上塗覆有一墨水容納塗料層，其中該墨水容納塗料層包括一經交聯之聚合物及一墨水吸收聚合物，其中該墨水吸收聚合物具有一等於或小於 9 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數。

六、英文發明摘要：

An ink receptive article including a substrate having applied on at least a portion thereof a layer of an ink receptive coating, wherein the ink receptive coating layer includes a cross-linked polymer and an ink absorbing polymer, wherein the ink absorbing polymer has a solubility parameter of equal to or less than 9 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

十、申請專利範圍：

1. 一種墨水容納物件，其包含一基板，該基板在其至少一部分上塗覆有一墨水容納塗料層，其中該墨水容納塗料層包含一經交聯之聚合物及一墨水吸收聚合物，其中該墨水吸收聚合物具有一等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數。
2. 如請求項1之墨水容納物件，其中該經交聯之聚合物係選自由聚胺基甲酸酯、聚脲、聚醚、聚酯、聚丙烯酸、其共聚物及其摻合物組成之群。
3. 如請求項1之墨水容納物件，其中該基板係選自一經定向之發泡體層、一多層光學膜及一經蒸氣塗佈之膜。
4. 一種墨水容納物件，其包含一經定向之聚丙烯發泡體層，該發泡體層在其之一主要表面之至少一部分上具有一墨水容納層，其中該墨水容納層包含一構成主要組份之經交聯之胺基甲酸酯聚合物與一構成次要組份之低溶解度參數墨水吸收聚合物的一摻合物。
5. 如請求項4之墨水容納物件，其中該墨水吸收聚合物具有一等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數。
6. 如請求項4之物件，其進一步包含至少一個非發泡體層。
7. 如請求項6之物件，其中該非發泡體層包含一熱塑性膜。
8. 如請求項4之物件，其中該物件包含兩個經定向之聚丙烯發泡體層及一安置於其間之熱塑性膜層。

9. 一種包含如請求項1之墨水容納物件的安全文件。
10. 如請求項1之墨水容納物件，其進一步包含該墨水容納塗料中之該聚合物的不多於50重量份至100重量份之一礦物填充劑。
11. 如請求項1之墨水容納物件，其進一步包含一防黏劑，其中該防黏劑包含具有一等於或大於該墨水容納塗料層之乾燥厚度之直徑的珠粒。
12. 一種用於製造一墨水容納物件之方法，其包含：在一基板上塗佈一塗料溶液，該塗料溶液包含一聚胺基甲酸酯、一具有一等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數的墨水吸收聚合物、一交聯劑及一溶劑；及乾燥該塗料溶液以形成一墨水容納層。
13. 如請求項12之方法，其中該基板係一經定向、聚丙烯發泡體層。
14. 如請求項12之方法，其中該交聯劑包含一異氰酸酯。
15. 如請求項12之方法，其中該墨水吸收聚合物係選自由衍生自乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯、辛烷及其組合之聚合物及共聚物、不規則聚丙烯及衍生自飽和、不飽和、線性或環狀烯烴之乙烯/丙烯共聚物蠟組成之群。
16. 如請求項12之方法，其中該塗料溶液進一步包含一抗靜電劑。
17. 如請求項12之方法，其中該塗料溶液進一步包含無機粒子。
18. 如請求項17之方法，其中該等無機粒子係選自鋁氧及二

氧化矽。

19. 如請求項12之方法，其中該塗料溶液進一步包含一選自由玻璃微球體、聚合物珠粒及多孔二氧化矽珠粒組成之群的防黏劑。
20. 一種墨水容納物件，其包含一熱塑性膜層、一在該熱塑性膜層之每一主要表面上的經定向之聚丙烯發泡體層，及一在一發泡體層之一主要表面之至少一部分上的墨水容納層，該墨水容納層包含至少兩種聚合物之一摻合物，其中該摻合物包含95%至52%之一經交聯之聚胺基甲酸酯及5%至48%之一墨水吸收聚合物，該墨水吸收聚合物係選自由衍生自乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯、辛烷及其組合之聚合物及共聚物、不規則聚丙烯及衍生自飽和、不飽和、線性或環狀烯烴之乙烯/丙烯共聚物蠟組成之群。
21. 如請求項20之墨水容納物件，其中該墨水容納層進一步包含一抗靜電劑。
22. 如請求項20之墨水容納物件，其中該墨水容納層進一步包含無機粒子。
23. 如請求項20之墨水容納物件，其中該墨水容納層進一步包含一選自由玻璃微球體、聚合物珠粒及多孔二氧化矽珠粒組成之群的防黏劑。
24. 如請求項20之墨水容納物件，其中該物件在其上具有至少一個壓花。
25. 如請求項24之墨水容納物件，其中該壓花提供一穿過該

發泡體層之厚度的半透明孔。

26. 一種包括如請求項20之墨水容納物件的安全文件。
27. 一種安全文件，其包含一熱塑性膜層、一在該熱塑性膜層之每一主要表面上之發泡體層，及一在一發泡體層之一主要表面之至少一部分上的墨水容納層，其中該墨水容納層包含一經交聯之聚合物及一墨水吸收聚合物，其中該墨水吸收聚合物具有一等於或小於 $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 之溶解度參數。
28. 如請求項27之文件，其中該基板包含至少一個安全特徵。
29. 如請求項28之文件，其中該安全特徵係一壓花。
30. 如請求項29之文件，其中該壓花提供該基板中之一大體上透明之區域。
31. 如請求項27之文件，其進一步包含一在該熱塑性膜層中之安全特徵。
32. 如請求項27之文件，其進一步包含一在一發泡體層中之安全特徵。
33. 如請求項28之文件，其中該安全特徵係選自經印刷之標誌、反轉印刷、一選自色移膜、同素異構膜、偏振膜、螢光膜、發光膜、磷光膜、珠光膜、全息膜、反射膜、金屬膜及磁性膜之膜；細線、粒子或纖維；浮水印、壓花、透明或半透明區域、液晶；全息圖、光學透鏡、微透鏡、菲涅爾透鏡、光學濾光片、偏振濾光片及反射特徵；光致變色特徵、熱致變色特徵、液晶、莫耳紋圖

案、經壓印之影像；選自色移墨水、同素異構墨水、偏振墨水、螢光墨水、磷光墨水、珠光墨水或磁性墨水之墨水；及上述之組合。

34. 如請求項28之文件，其中該安全特徵係經由該發泡體層中之一大體上透明之區域而顯露。
35. 如請求項28之文件，其中該文件包含在對位中提供一視覺安全特徵之至少兩個安全特徵。
36. 如請求項35之文件，其中該安全特徵係一偏振特徵及一莫耳紋圖案中之一者。
37. 如請求項28之文件，其中該安全特徵包含嵌入於該熱塑性膜層及一發泡體層中之至少一者中的至少一個核心。
38. 如請求項28之文件，其中該安全特徵包含嵌入於該熱塑性膜層中之複數個側向間隔之核心。
39. 如請求項37之文件，其中該核心包含一具有染料或顏料之熱塑性聚合物，或溶解或分散於其中之色移粒子、偏振粒子、螢光粒子、發光粒子、磷光粒子、反射粒子、金屬粒子或磁性粒子。
40. 如請求項39之文件，其中該熱塑性聚合物具有分散於其中之有色、磷光、珠光或螢光粒子。
41. 如請求項37之文件，其中該安全特徵係藉由一內含共擠壓製程而與該發泡體層一起共擠壓。
42. 如請求項37之文件，其中該安全特徵係藉由一內含共擠壓製程而與該膜層一起共擠壓。
43. 如請求項27之文件，其中該文件包含兩個高熔融強度、

經定向之聚合物發泡體層及一安置於其間之熱塑性膜層。

44. 如請求項27之文件，其中該熱塑性膜層係與該發泡體層一起共擠壓。
45. 如請求項27之文件，其中該熱塑性膜層經層壓至該發泡體層。
46. 如請求項27之文件，其中該文件包含一熱塑性膜層及該高熔融強度發泡體層，且其中該物件具有一為至少40牛頓之彎曲硬度。
47. 如請求項27之文件，其中該發泡體層包含一經定向之聚丙烯，該聚丙烯包含含有50重量%或50重量%以上丙烯單體單元之均聚物及共聚物。
48. 如請求項47之文件，其中該等聚丙烯共聚物係選自丙烯與一選自由C3-C8 α -烯烴及C4-C10二烯組成之群的 α -烯烴之無規、嵌段及接枝共聚物。
49. 如請求項47之文件，其中該聚丙烯係一高熔融強度聚丙烯。
50. 如請求項49之文件，其中該高熔融強度聚丙烯具有一在190°C下為25 cN至60 cN之熔融強度。
51. 如請求項49之文件，其中該高熔融強度聚丙烯包含主要量之該高熔融強度聚丙烯與次要量之一額外半結晶或非晶聚合物之一摻合物。
52. 如請求項27之文件，其中發泡體層係雙軸定向的。
53. 如請求項27之文件，其中該文件包含一在一發泡體層之

一表面上的安全特徵。

54. 如請求項27之文件，其中該文件包含一分散於一發泡體層中之安全特徵。
55. 如請求項27之文件，其中該文件包含一層壓至一發泡體層之安全特徵。
56. 如請求項55之文件，其中該安全特徵係一顯露反射光及透射光中之不同色彩的雙折射多層光學膜。
57. 如請求項55之文件，其中該發泡體層經壓印以顯露該多層光學膜。
58. 如請求項57之文件，其中該壓印該發泡體層壓縮該多層光學膜以致在透射中觀察到一不同色彩。
59. 如請求項57之文件，其中壓印該發泡體層壓縮該多層光學膜以致在反射中觀察到一不同色彩。

十一、圖式：

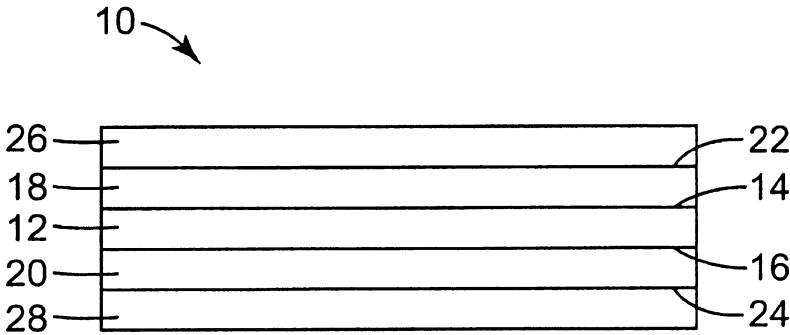


圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	墨水容納物件
12	非發泡體層
14	非發泡體層之主要表面
16	非發泡體層之主要表面
18	發泡體層
20	發泡體層
22	發泡體層之主要表面
24	發泡體層之主要表面
26	墨水容納塗料層
28	墨水容納塗料層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)