

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B41J 2/01
B41M 5/00 C08K 7/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310120951.4

[43] 公开日 2004 年 7 月 7 日

[11] 公开号 CN 1509871A

[22] 申请日 2003. 12. 19
[21] 申请号 200310120951.4
[30] 优先权
[32] 2002. 12. 20 [33] US [31] 10/326448
[71] 申请人 伊斯曼柯达公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 T·M·莱尼 K·W·小贝斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 用于喷墨成像介质的微珠粒料和不混溶的聚合物多孔聚酯

[57] 摘要

本发明涉及一种包含微孔层的喷墨记录元件，微孔层包含连续相聚酯基质，和分散于该基质中的交联有机微珠粒和与该微孔层聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种包含微孔层的喷墨记录元件，该微孔层包含连续相聚酯基质，和分散于该基质中的交联有机微珠粒和与所述微孔层聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒。
5
2. 根据权利要求1的元件，其中该微孔层的孔隙率为55—65体积%。
3. 根据权利要求1的元件，其中所述微孔层的所述连续相聚酯包含聚对苯二甲酸乙二醇酯或其共聚物。
4. 根据权利要求1的元件，其中所述交联有机微珠粒包含下列中的至少
10 一种：苯乙烯，丙烯酸丁酯，丙烯酰胺，丙烯腈，甲基丙烯酸甲酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，乙烯基吡啶，乙酸乙烯酯，丙烯酸甲酯，乙烯基苄基氯，1,1-二氯乙烯，丙烯酸，二乙烯基苯，芳酰氨基甲基—丙烷磺酸，乙烯基甲苯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。
5. 根据权利要求1的元件，其中所述交联有机微珠粒构成大于15%wt的
15 所述微孔层重量。
6. 根据权利要求1的元件，其中微孔层具有相互连接的孔隙。
7. 根据权利要求1的元件，其中交联微珠粒与和聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒的体积比为3:2-2:3。
8. 根据权利要求1的元件，其中交联微珠粒与和聚酯基质不混溶的非交
20 联聚合物颗粒的体积比为1:1。
9. 根据权利要求1的元件，还包含位于所述微孔层至少一个表面上的图像记录层，其中所述图像记录层含有喷墨接收层。
10. 根据权利要求1的元件，其中所述元件被层合到基底上。

用于喷墨成像介质的微珠粒料
和不混溶的聚合物多孔聚酯

5

技术领域

本发明涉及用于喷墨成像介质的微珠粒料和不混溶的聚合物多孔膜。

背景技术

记录元件或介质通常包括任选在其至少一个表面上有成像层的基底或载体
10 材料。该元件包括试图用于反映观测图像、通常具有不透明基底的那些，和试图用于透射光观测、通常包括透明基底的那些。

已经有人建议了各种类型的图像记录元件，但现有技术中有许多尚未解决的问题，已知产品中有许多缺陷，这严格限制了他们的商业应用。这些缺陷因图像记录元件类型的不同而异。

15 迫切需要一种用于喷墨记录的图像记录介质或元件。例如为了制备具有高光学密度和良好色域的记录图像，该记录元件应该能够尽可能快地吸收或接收大量施于该元件成像表面的墨。

US5,326,391 描述了一个不透明图像记录元件的例子。它由微孔材料层组成，该材料层包含基体，大比例的细分水不溶性填料（其中 50wt%是硅土的）和连
20 接孔，该基体主要由基本上水不溶的热塑性有机聚合物组成，例如线性超高分子量聚乙烯，。US5,326,391 公开的图像记录元件的多孔性使得墨能够透过元件表面而产生正文和/或图像。但制备这些元件的成本较高。而且，已经发现该图像密度质量差，即该图像的光密度低，色域差。

U.S.5,605,750 揭示了通过施加成像顶层的图像密度和色域的后一个缺点。该
25 成像顶层是多孔的假勃姆石，平均孔半径为 10—80 埃。但是形成吸收层制件的高制造成本在 US5,605,750 中并没有解决。这是由于对多孔基底的需求，如 US5,326,391 所述。

U.S.6,379,780 公开了可以低成本制造的多孔基底。而且，US6,481,843 公开了喷墨记录元件，该元件包含 US6,379,780 的多孔基底，该基底包含具有连接
30 孔隙的多孔图像接收层，得到可以低成本制造且高图像质量和耐久性的图像记

录元件。当试图将 US6,379,780 和 US6,481,843 中公开的基底的多孔顶层制成单层基底时，它会撕裂。为了足以用作支撑体，基底必须包含多个层，具有防止基底撕裂的续支撑层，从而能够生产。这造成生产时需要共挤出该基底，以便包住多孔顶层之下的支撑层。

- 5 当制备用于多孔且可渗透墨的喷墨记录元件的基底时，最好是只挤出单层。这使大多数能够制造聚酯薄膜的生产设备能够制备这样的基底，而不需要能够共挤出。这一点很重要，因为较少的聚酯设备能够共挤出。因此，可以看出在该技术中还有一个需要为了提供不透明图像记录元件适用于喷墨打印机的，该打印机适于记录图像（包括彩色图像），其具有快速干燥时间，高光密度和良
- 10 好的色域；能够较低成本制造；适于在现有的聚酯膜生产设备上制备，而不需要能够共挤出。

- US4,187,113 公开了使用不混溶的聚合物颗粒（例如烯烃）在聚酯基质中作为孔隙引发剂。该成孔设备耐用，因此成孔聚酯的方法成本低。不混溶聚合物可以在制造基底时同时添加。该多孔层显示可以作为单层介质制造。但是，使用
- 15 该多孔聚酯不可能达到开孔，开孔通常保证喷墨成像介质的吸收性。而且，在喷墨成像介质中使用该多孔聚酯基体层已经表明图像质量有缺陷。因此使用不混溶聚合物颗粒本身不能够提供解决上述使用微珠粒料产生的问题的方法。

发明内容

- 本发明欲解决的问题是配制带有单层基底的不透明喷墨成像介质，适用于
- 20 喷墨打印机，该打印机适用于记录图像（包括彩色图像），具有快速干燥时间，高光密度和良好的色域，适于低成本制造，并且适于在现有的不需共挤出的聚酯膜生产设备上制备。

- 本发明涉及一种包含微孔层的喷墨记录元件，该微孔层包含连续相聚酯基质，和分散于基质中的交联的有机微珠粒料和未交联聚合物颗粒，其与该微孔
- 25 层的聚酯基质不混溶。

- 本发明包括几个优点，不是任何一个实施例中都拥有所有的优点。一个优点是，本发明提供了改进的成像介质。另一个优点是，本发明提供了包含基底的成像介质，该基底可以制成单层，且具有降低的可撕裂性。该图像记录层可以是从多孔层分离的层或者是多孔层本身包含图像记录层。除此之外，该多孔
- 30 层具有良好的吸收性。

具体实施方式

本发明涉及包含多孔聚酯基质层的图像记录元件。该记录元件还可以包含图像记录层。该元件的多孔聚酯基质层包含连续相聚酯基质，与聚酯基质不混溶的交联有机微珠粒料和未交联聚合物颗粒分散于基质中。未交联聚合物颗粒与聚酯基质不混溶而形成强度和质量增强了的微孔层。

在现有技术中，微孔聚酯基质层的形成是通过使用与聚酯基质不混溶的微珠粒料或未交联聚合物颗粒。但是，当只使用微珠粒料时，需要共挤出支撑层来保证没有撕裂的生产。

对于喷墨介质的使用，如果微孔层中只使用与聚酯基质不混溶的未交联聚合物颗粒，那么得不到开孔吸收层。虽然该层在拉伸过程中有一定的抗撕裂性，但多孔层不具备必要连接的开孔结构来制备高吸收性多孔层，该多孔层可以制备具有快速干燥时间、高光密度和良好色域的图像记录材料。

而且，使用微珠粒料形成的微孔聚酯基质层的生产成本高，因为珠粒料需要复杂的方法来生产，因此昂贵，用于高使用水平。在制造基底之前，一个预混步骤，称为复合，被用于将微珠粒料引入到聚酯基质中。这造成使用基底生产显示介质的成本高，该基底在多孔聚酯基质层中只包含微珠粒料作为孔隙引发剂，原因是高使用水平增加了生产工艺的时间和工作量。

不经意地发现：通过将交联有机微珠粒料和与聚酯基质不混溶的未交联聚合物颗粒混入微孔层的聚酯基质中，单独使用成孔引发剂的缺点被克服了。可以制备无裂缝的微孔聚酯基质支撑层，并且无需另外的支撑层来避免裂缝。该元件的生产大大减少了干燥时间，具有良好的打印图像质量，吸墨性，以及层密度减小。

此处所用的术语：“顶层”、“上层”和“面层”指的元件是接收图像的那面或朝向接收图像的元件那面。术语“底层”、“下层”和“背层”指的是接收图像的背面。

术语“孔隙”或“微孔”指的是在拉伸过程中取向聚合物膜中形成的孔隙，是孔隙引发剂颗粒产生的结果。本发明中，这些孔隙或者是由交联有机微珠粒料产生，或者是由与聚酯基质不混溶的未交联聚合物颗粒产生。术语微珠粒料指的是合成聚合物球粒，在本发明中，他们是交联的。

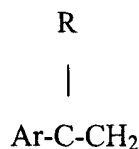
微孔层的连续相聚酯基质包含任何聚酯，优选包含聚对苯二甲酸乙二醇酯

或其共聚物。适用的聚酯包括由有以下组分制备的那些：4—20 碳原子的芳族、脂族或环脂族二羧酸与 2—24 碳原子的脂族或脂环族二醇。二羧酸的合适例子包括：对苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸，萘二羧酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，壬二酸，癸二酸，富马酸，马来酸，衣康酸，1,4-环己烷二羧酸，磺基
 5 间苯二甲酸钠 (sodiumsulfoisophthalic) 及其混合物。二醇的合适例子包括乙二醇，丙二醇，丁二醇，戊二醇，己二醇，1,4-环己烷一二甲醇，二甘醇，其他的聚乙二醇及其混合物。这样的聚酯在本领域中是熟知的，可以通过熟知的技术制备，例如 US2,465,319 和 2,901,466 中所述的那些。优选的连续基质聚合物是具有以下重复单元的那些：对苯二甲酸或萘二羧酸和至少一种二醇，二醇选
 10 自乙二醇，1,4-丁二醇和 1,4-环己烷二甲醇。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)，他们可以被少量其他单体改性，是特别优选的。聚酯的其他合适例子包括由适量的共酸 (co-acid) 组分如 1,2-二苯乙烯二羧酸夹杂物形成的液晶共聚酯。液晶共聚酯的例子包括 US4,420,607;4,459,402 和 4,468,510 中公开的那些。

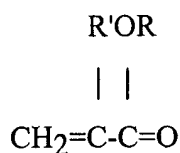
本发明使用的聚酯基质的玻璃化转变温度为 50—150°C，优选 60—100°C，
 15 可取向的，其特性粘度至少为 0.50 厘泊 (cps)，优选 0.55-0.9cps。其例子包括含有聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)的混合物。

本发明的图像记录元件包含交联的有机微珠粒料。这些微交联有机微珠粒球体在 0.2-30 微米的范围内。优选 0.5-5.0 μm 。包含聚苯乙烯，聚丙烯酸酯，
 20 聚烯丙型，或聚(甲基丙烯酸酯)聚合物的交联有机微珠粒料是优选的。

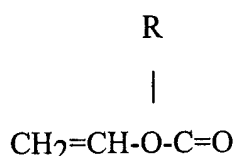
用于交联有机微珠粒料的优选聚合物可以是交联的，选自具有下式的链烯基芳族化合物：



其中，Ar 表示芳族烃部分，或者是苯系的芳族卤代烃部分，R 可以是氢或
 25 甲基部分，丙烯酸酯型单体，包括下式的单体：



其中 R 选自氢原子和含 1—12 个碳原子的烷基部分, R'选自氢原子和甲基; 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯的共聚物, 丙烯腈和氯乙烯, 溴乙烯, 具有下式的乙烯基酯:



5

其中 R 是含 2—18 个碳原子的烷基; 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 衣康酸, 柠康酸, 马来酸, 富马酸, 油酸, 乙烯基苯甲酸; 合成聚酯基质树脂, 其可以通过使对苯二甲酸和二烷基对苯二甲酸或其形成酯的衍生物与 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 系二醇反应制备, 其中 n 是 2—10 范围内所有的数, 在聚合物分子中具有活性烯烃键, 上述的聚酯, 包括 20wt% 以内的共聚合第二酸或其具有活性烯属不饱和性的酯, 及其混合物, 和交联剂, 交联剂选自: 二乙烯基苯, 二甘醇二甲基丙烯酸酯, 延胡索酸二烯丙酯, 邻苯二甲酸二烯丙酯及其混合物。

制备交联有机微珠粒料的典型单体例子包括: 苯乙烯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸酰胺, 丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯, 乙二醇二甲基丙烯酸酯, 乙烯基吡啶, 醋酸乙烯酯, 丙烯酸甲酯, 乙烯基苄基氯, 1,1-二氯乙烯, 丙烯酸, 二乙烯基苯, 芳基酰氨基甲基—丙烷磺酸, 乙烯基甲苯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。优选, 交联聚合物是聚(丙烯酸丁酯)或聚(甲基丙烯酸甲酯)。最优选, 它是这两种的混合物, 交联剂是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

本发明中为使聚合物具有适当的物理性能例如弹性, 该聚合物可以是交联的。在用二乙烯基苯交联苯乙烯的情况下, 该聚合物可以是 2.5-50% 交联, 优选 20—40% 交联。交联百分比是交联剂的摩尔%, 以初始单体的量为基准。这样有限交联制备的有机微珠粒料, 具有足够的粘结力以在连续聚合物取向过程中保持完整。这样交联的该交联有机微珠粒料也可以是弹性的, 因此当他们在交联有机微珠粒的对侧基质聚合物压力下取向变形或弄平时, 随后他们就恢复

其常态的球形，而产生围绕交联有机微珠粒的最大可能的孔隙，制备出较小密度的制件。

交联有机微珠粒可以包含“滑爽剂”涂层。“滑爽”指的是交联有机微珠粒表面的摩擦大幅降低了。事实上，认为这是由于在表面上作为微型滚珠轴承的二氧化硅造成的。滑爽剂可以在交联有机微珠粒成形过程中在其表面形成，通过将其加入聚合悬浮混合物中。适当的滑爽剂或润滑剂包括胶体二氧化硅，胶体氧化铝和金属氧化物如氧化锡和氧化铝。优选的滑爽剂是胶体二氧化硅和氧化铝，最优选二氧化硅。具有滑爽剂涂层的交联聚合物可以由该技术中熟知的方法制备。例如传统的悬浮聚合法，其中优选将滑爽剂加入到悬浮液中。

覆有滑爽剂的交联有机微珠粒料可以由多种方法制备。微珠粒料的制备例如，通过方法：含引发剂的单体液滴被测定尺寸，将其加热得到与单体液滴相同尺寸的固体聚合物球体。在优选方法中，该聚合物可以是二乙烯基苯交联的聚苯乙烯。交联的有机微珠粒料可以包含二氧化硅涂层。二乙烯基苯的浓度可以调高或调低，由活性交联剂产生 2.5-50% 的交联，优选由活性交联剂产生 10—40% 的交联。当然，在本领域已知相同的悬浮聚合物法中，可以使用除苯乙烯和二乙烯基苯之外的单体。也可以使用本领域已知的其他引发剂和助催化剂。也可以使用除二氧化硅之外的滑爽剂。例如，从 Dupont 可得的许多 LUDOX® 胶体硅酸盐。从 Degussa 可得的 LEPANDIN® 胶体氧化铝。从 Nalco 可得的 NALCOAG® 胶体硅酸盐，从 Nalco 可得的氧化锡和氧化钛。

交联有机微珠粒料的尺寸可以通过二氧化硅与单体的比例来调节。例如，以下比例制备确定尺寸的交联有机微珠粒料：

交联有机微珠粒尺寸, μm	单体, 重量份	滑爽剂（二氧化硅）重量份
2	10.4	1
5	27.0	1
20	42.4	1

在挤出预拉伸膜之前，应该将交联有机微珠粒料分散于聚酯基质中。这通常使用双螺杆挤出机的熔融配混法来完成。交联有机微珠粒料的数量应包含大于微孔层的 15% 重量。优选实施例中，交联有机微珠粒料构成微孔层的 15%—30% 重量。

本领域已知的方法生产了适用于本发明的交联有机微珠粒料。已知用于制

造不均匀尺寸交联有机微珠粒料的方法，其特征在于：颗粒尺寸分布宽，所得交联有机珠粒用筛网分类，制备的珠粒覆盖原始尺寸分布范围。其他方法例如悬浮聚合和有限凝聚（limited coalescence）直接生产出尺寸均匀的交联有机微珠粒料。优选，交联有机微珠粒料是通过有限凝聚法合成的。US3,615,972 详细描述了该方法。本发明所用涂覆交联有机微珠粒的制备没有使用发泡剂，如US3,615,972 所述。

“有限凝聚”是一种现象，其中分散于水悬浮介质中的液滴凝聚，形成较少数量的大液滴，直到不断增大的液滴达到一定的临界和极限尺寸，于是凝聚基本上结束了。所得分散液滴非常稳定，其直径大小为 0.3 厘米，有时为 0.5 厘米，至于再凝聚，尺寸非常均匀。如果用力搅拌该大液滴分散体，那么这些液滴可能会破碎成较小的液滴。破碎了的液滴经静置又重新凝聚成相同的有限度，形成相同的尺寸均匀大液滴稳定分散体。因此，由有限凝聚得到的分散体包含直径基本均匀的液滴，其对于再凝聚是稳定的。

制备均匀和所需尺寸液滴形式的可聚合液体分散体时，以有限凝聚现象为基础的的原理适用于以有准备和可预见的方式导致有限凝聚的发生。

有限凝聚的现象中，固体胶体的小颗粒在液-液分界面可能与含水液体聚集，即在油滴的表面。一般认为基本被该固体胶体覆盖的液滴可以稳定凝聚，而不是如此覆盖的液滴不稳定。在给定的可聚合液体的分散体中，液滴的总表面积是液体总体积和液滴直径的函数。相同地，例如在一个颗粒厚的层中，几乎不覆盖有固体胶体的总表面积是胶体量和其颗粒尺寸的函数。在初始制备的分散体中，例如通过搅拌，可聚合液滴的总表面积可以更大，比可能被固体胶体覆盖。在静置条件下，不稳定的液滴开始凝聚。凝聚导致油滴数量的减少和总表面积的减少到某一点，此时胶态固体的数量几乎不足以覆盖油滴的总表面积，于是凝聚基本上终止了。

如果固体胶体颗粒的尺寸不完全相同，用统计学方法可以估计球形颗粒的平均有效尺寸。例如，球形颗粒的平均有效直径可以计算为代表性试样中颗粒实际直径平方平均值的平方根。

处理如上述制备的均匀的液滴悬浮液是有益的，以便保持悬浮液稳定，防止油滴聚集。该进一步稳定可以通过以下方法实现：将适于大幅提高含水液体粘度的试剂与均匀的液滴分散体轻轻混合。为此，可以使用任何水溶性或水分

散性的增稠剂，该增稠剂不溶于油滴，而且其不会除去油-水界面处覆盖油滴表面的固体胶体颗粒层。合适的增稠剂的例子可以是：磺化聚苯乙烯，优选水分散性、增稠级的亲水性粘土，例如膨润土，蒸煮过的淀粉，天然树胶以及羧基取代的纤维素醚。选择增稠剂，其使用量可以形成触变胶体，其中尺寸均匀

5 的油滴是悬浮的。换句话说，该增稠的液体通常应该是非牛顿流体，即一种在由于相密度差的重力作用下，防止含水液体中的分散液滴快速移动的特性。由悬浮液滴在周围介质上产生的应力不足以导致液滴在该非牛顿介质中的快速移动。通常，增稠剂相对于含水液体的使用量，须使增稠含水液体的表观粘度大约至少为 500 厘泊，由布氏（Brookfield）粘度计测量，使用 No.2 转子在 30rpm

10 下测量。优选制备的增稠剂是单独的浓缩含水组合物，然后将其与油滴分散体小心混合。所得增稠分散体适于被运输，例如经过管道，可以经受聚合条件，基本上无分散油滴尺寸或形状的机械变化。

所得分散体特别适用于连续聚合法，该方法可以在盘管中、管道和伸长容器中进行，其适用于将增稠的分散体连续加入到一端中，从另一端连续将大部分

15 部分交联的有机珠粒排出。聚合步骤也可以间歇式进行。

通常加入组分聚合的顺序是不严格的，但更有利的是向容器中加入水、分散剂和与单体混合物混合的油溶性催化剂，然后在搅拌下将单体相加入到水相中。

在有限凝聚技术中可以使用如下常规步骤：

- 20 1. 可聚合的液体分散于含水非溶剂液体介质中，形成尺寸不大于所需聚合物球粒尺寸的液滴分散体，于是
2. 将分散体静置，只轻微或不搅拌保留一段时间，期间分散液滴发生有限凝聚，形成较少量的较大液滴，该凝聚由于悬浮介质的组成而受限，分散液滴的尺寸因此明显变得均匀，且具有所需大小，而且
- 25 3. 然后通过向含水悬浮介质中添加增稠剂而使均匀的液滴分散体稳定，因此尺寸均匀的分散液滴被进一步保护以防凝聚，并且在分散体中防止由于分散相和连续相的密度差异而导致的浓缩，和
4. 在该稳定分散体中的可聚合液体或油相经受聚合条件并聚合，从而得到球形的、非常均匀且具有所需尺寸的聚合物球粒，其尺寸由初始含水液体悬
- 30 浮介质的组成大体上预先确定。

通过有意改变含水分散液的组成，可以在 $0.5\ \mu\text{m}$ 到小于 0.5 厘米的范围内可预见地变化可聚合液滴的直径以及聚合物珠粒的直径。对于任何具体操作，液滴及此后交联有机珠粒的直径范围具有大约 3 或更小的数量级，相反，使用临界搅拌步骤的常规悬浮聚合制备的液滴和珠粒的直径数量级为 10 或更大。由于该方法中珠粒尺寸如直径主要是通过水分散体的组成确定，因此机械条件例如搅拌程度、使用设备的尺寸和设计和生产规模都不是非常严格。而且，通过使用相同组成，可以重复生产，或者生产规模可以变化，基本上可以得到相同结果。

珠粒形成法可以通过以下方法进行：将 1 体积份的可聚合液体分散入至少 0.5 优选 0.5 - 10 或更多体积份的非溶剂水介质中，该介质包含水和至少如下组分的第一种：

1. 水分散、水不溶固体胶体，水分散体中的颗粒尺寸大约为 0.008 - $50\ \mu\text{m}$ ，颗粒在液-液交界面可能聚集，或者其如此是在如下条件下
2. 影响固体胶体颗粒的“亲水-疏水平衡”的水溶的“助催化剂”；
- 15 和/或
3. 电解质；和/或
4. 胶体活性改性剂，例如胶溶剂和表面活性剂，以及
5. 聚合反应的水溶性、单体不溶阻聚剂

该水分散性水不溶固体胶体可以是无机材料，例如金属盐，氢氧化物或粘土，或者可以是有机材料，例如生淀粉，磺化交联有机高聚物，和树脂聚合物。

固体胶体材料可以是不溶的，但是可分散于水的，既不溶也不分散于聚合液体，但可被聚合液体润湿。该固体胶体应该亲水性比亲油性高得多，从而完全分散于含水液体中。有限凝聚使用的固体胶体是含以下颗粒的那些物质：

25 在水溶液中，该颗粒保持较硬和分散的形状和尺寸在限定范围内。该颗粒大大溶胀，并且大范围被水合，只要溶胀颗粒保持确定形状，在该情形中有效尺寸接近溶胀颗粒的尺寸。该颗粒可以是单分子，如在超高分子量交联树脂的情况下，或者是多个分子的聚集。分散于水形成真溶液或胶体溶液的材料可能不适于用作有限凝聚的稳定剂，该溶液中颗粒尺寸低于规定范围，或者颗粒被扩散

30 得缺少可分辨的形状和尺寸。可以使用的固体胶体量通常相当于 0.01 - 10 或更

多克每 100 立方厘米的可聚合液体。

为了用作可聚合液滴有限凝聚的稳定剂，以下是必要的：固体胶体应该在液-液分界面（即在油滴的表面上）与含水液体聚集。术语“油”在此偶尔使用，一般对于不溶于水的液体。在许多情况下，最好是向含水组合物中加入“助催化剂”材料，而使固体胶体颗粒进入到液-液分界面。该现象在乳液领域是众所周知的，在此应用于固体胶体颗粒，作为调整“亲水-疏水平衡”的扩充方法。

通常，助催化剂是对固体胶体和油滴具有亲和力的有机材料，该材料能够使固体胶体具有更高亲油性。对于油表面的亲合力可能由于助催化剂分子的某些有机部分，而对于固体胶体的亲合力可能由于相反电荷。例如，带正电荷的络合物金属盐或氢氧化物，例如氢氧化铝，可以被存在的带负电荷的有机助催化剂促进，例如水溶性磺化聚苯乙烯、藻酸盐（alginates）和羧甲基纤维素。带负电荷的胶体例如膨润土，可以被带正电荷的助催化剂促进，例如氢氧化或氯化四甲基铵，或水溶性络合树脂胺缩合物，例如二羟乙基胺与己二酸的水溶性缩合物，氧化乙烯、脒与甲醛的水溶性缩合物，以及聚氮丙啶。对于各种各样的胶体固体两性材料是有效的助催化剂，例如蛋白质材料如明胶，阿胶，酪蛋白，白蛋白或明胶蛋白。在某些例子中，非离子型材料如甲氧基纤维素也是有效的。通常助催化剂的使用量只为水介质的百万分之几，虽然也容许较大的比例。在一些例子中，通常归类为乳化剂的离子材料，例如皂类，长链硫酸盐或磺酸盐，和长链季铵化合物，也可以用作固体胶体的助催化剂，但应注意避免引起形成可聚合液体和含水液体介质的稳定胶体乳液。

用少量的电解质可以得到与有机助催化剂相似的效果，例如，水溶性电离碱，酸和盐，特别是那些具有多价离子的那些。当由于胶体结构过度水合造成胶体亲水性过量和亲油性不足时，这些可能是有用的。例如，合适的交联磺化苯乙烯聚合物可能在水中溶胀和水合。虽然分子结构包含苯环，苯环可以赋予分散体中胶体对于油相的一些亲合力，但是水合的程度使得胶体颗粒在缔合水雾中被包围。向含水组合物中加入水溶性可电离多价阳离子化合物，例如铝盐或钙盐，可以引起溶胀胶体大范围的收缩，部分缔合水渗出，胶体颗粒的有机部分暴露，从而使胶体更具有亲油性。

固体胶体颗粒在油滴表面聚集，用作有限凝聚过程中的保护剂，该固体

胶体颗粒的亲水-疏水平衡可以是使得水相中颗粒在油-水分界面聚集。

可以使用的其他试剂是本领域已知的那些材料，如胶溶剂、絮凝剂和抗絮凝剂、敏化剂和表面活性剂，以已知方式完成含水组合物胶体性质的改变。

有时候，最好是向含水液体中加入百万分之几份的水溶性不溶于油的聚合反应抑制剂，以防止单体分子的聚合，该单体分子可以扩散入含水液体中，或者5 是被胶体微团吸收，并且如果允许在水相中聚合的话，会制得乳液型聚合物分散体来代替或是另外的所需珠粒或珠状聚合物。

含水分散固体胶体的水介质然后与液体可聚合材料混合，使液体可聚合材料作为小液滴分散于水介质中。该分散可以通过常规方式完成，例如通过机10 械搅拌器或震动器，通过经喷嘴抽运，通过碰撞，或者通过其他使可聚合材料细分为连续水介质中的液滴的方法。

例如通过搅拌的分散度没有界定，虽然分散液滴的尺寸应该不会比所期望且所需要的在稳定分散体中的稳定液滴尺寸更大，优选大大小于该尺寸。当达到该条件时，可以将所得分散体静置，若有的话，只是稍微轻轻地移动，优15 选不搅拌。在该静置条件下，该分散的液相进行了有限度的凝聚。

多孔层中非交联聚合物颗粒与聚酯基质应该是不混溶的。与聚酯基质不混溶的典型非交联聚合物颗粒是烯烃类，即具有一定程度烯烃主链的化合物。与聚酯基质添加剂不混溶的优选烯烃非交联聚合物颗粒是聚丙烯或聚乙烯的均聚物或共聚物，该添加剂与聚酯基质混合。优选聚丙烯。优选不混溶聚合颗粒20 可以包含衍生自丙烯或乙烯单体的聚合物。

根据本发明，使用的优选聚烯烃非交联聚合物颗粒添加剂与薄膜的聚酯基质组分不混溶，并以完全分散于取向和热定型薄膜的离散非交联聚合物颗粒的形式存在。当将该薄膜拉伸时，在与聚酯基质不混溶的添加剂非交联聚合物颗粒和聚酯之间产生孔隙。已发现：通过成膜模口挤出前，聚合添加物应25 该与线性聚酯基质混合，通过产生松散混合物但在聚酯基质和聚烯烃添加剂之间不产生紧密结合的方法。

该混合操作保护了组分的不相容性，并在拉伸薄膜时产生孔隙。已发现基质和聚烯烃添加剂干混的方法是有用的。例如，混合可以通过以下实现：将细分的（例如粉末化或颗粒状）聚酯与聚合添加剂混合，将他们完全混合在一30 起，例如通过将他们滚动。

本发明为了形成微孔层，交联有机微珠粒料应在成膜加工前首先分散于聚酯基质中。这可以通过将或者是颗粒状或者是粉末状的聚酯基质和交联有机微珠粒料都加入双螺杆挤出机而实现。聚酯基质可以被熔化，交联有机微珠粒料可以分散于双螺杆挤出机中的聚酯熔体中。然后将所得挤出物在水浴中冷却，并制成成膜法中所用的颗粒。然后将这些颗粒与通常选择聚丙烯的聚烯烃干混。聚烯烃通常也可以是颗粒状。如果需要改进交联有机微珠粒料和不混溶聚合物的定容装料，聚酯颗粒可以加入到干混物中。最终混合物中使用的交联有机微珠粒料与使用的不混溶聚合物的体积比在 2:3—3:2 的范围内。优选比例是 1:1。

然后将所得混合物加入成膜挤出机中。通过本领域已知用于制备取向聚酯基质膜的任何方法，进行挤出、冷却和拉伸薄膜，例如平膜法或吹膜膜泡或管膜法。根据本发明制造薄膜优选平膜法，该方法包括通过缝型模头挤出混合物，在冷却流延鼓上快速冷却该挤出的料片，从而使薄膜的聚酯基质组分冷却成无定形态。然后冷却了的薄膜可以通过在温度高于聚酯基质的玻璃化转变温度下，在相互垂直的方向拉伸而被双轴取向。通常，首先将薄膜在一个方向拉伸，然后在第二方向拉伸，虽然如果需要的话，可以同时两个方向拉伸。在一个典型方法中，薄膜首先经过一组旋转辊或两对夹辊在挤出方向拉伸，然后通过拉幅机在横向进行拉伸。薄膜在每一个方向的拉伸为 2.5-4.5 倍于拉伸方向的原始尺寸。每一方向的拉伸比优选可以在片材中形成孔隙，宽:长为 1:1—2:1。薄膜拉伸之后，通过加热到足以使聚酯基质结晶的温度进行热定型，同时抑制薄膜在两个拉伸方向的回缩。当在多孔层中使用非交联不混溶聚合物成孔剂时，随着热定型温度的升高，孔隙有可能崩溃，并且随着温度的升高，崩溃程度也增加了。因此，孔隙的容积随着热定型温度的升高而降低。虽然当多孔层中只使用交联有机微珠粒料时，可采用热定型温度达到 230℃而不破坏孔隙，但是当使用非交联不混溶聚合物成孔剂时，温度低于 155℃可能会产生更大程度的孔隙。

已被挤出且减缩成如粒状或片状的聚酯基质、交联有机微珠粒料和不混溶聚合物的混合物，可以被顺利地再挤出成为孔隙膜。因此通过该方法，可以再喂入薄膜废料，例如边角料。

形成的微孔尺寸可以由交联有机微珠粒料或非交联聚合物颗粒的尺寸和

拉伸取向聚合物薄膜所用的拉伸比确定, 该微珠粒料或聚合物颗粒与使用的聚酯基质不混溶, 从而产生孔隙。孔隙范围在薄膜的纵向和横向为 0.6-150 μm 。一般高度为 0.2-30 μm 。优选, 孔隙的高度为 0.5-15.0 μm 。

多孔层的孔隙容积至少为 25%。对于喷墨用途, 开孔孔隙的孔隙容积优选为 55%—65%。微孔层的密度应该小于 0.95g/cc。优选范围为 0.40-0.90g/cc。

在大于 40%重量多孔层中具有交联有机微珠粒填料的薄膜是开孔和有吸收性的, 因此可用作喷墨接收器。该薄膜必须包含至少两层, 支撑底层以及顶部的多孔层。含至少两层的薄膜制备出开孔还具有吸收性并因此用作喷墨接收器的薄膜, 这两层由底部支撑层和硫酸钡填料含量超过 68%的顶部多孔层组成。

上述多孔层本身可以构成本发明的图像记录元件, 或者是在多孔层的一个或超过一个的表面上具有相邻的图像记录层, 该多孔层包含图像记录元件。基底的总厚度可以在 20—400 (μm) 的范围内。大多数用途的基底厚度为 30—300 (μm)。优选范围为 50—200 (μm)。

上述图像记录层可以用本领域的常规方法涂覆。涂覆方法包括, 但不限于, 缠绕线棒涂覆, 刮涂, 狭缝涂覆, 滑动料斗涂覆, 凹槽辊涂覆, 旋涂, 蘸涂, 擦底盘空气刮涂 (skim-pan-air-knife), 多层滑动珠粒, 刮片涂覆, 凹槽辊涂覆, 逆辊涂布, 帘膜式涂布, 多层帘膜式涂布。如果需要涂布的层数超过 1 层或 1 类, 从制造经济的观点来看, 便于同时涂布层数超过一层的这样一些方法是优选的。已知的涂覆和干燥方法在 Research Disclosure No. 308119, 1989 年 12 月公开, 1007—1008 页中进行了进一步的详细描述。涂覆之后, 通常将这些层通过简单蒸发进行干燥, 这可以通过已知技术如对流加热进行促进。

图像记录层涂布组合物可以通过上述传统的预计量或后计量涂布法, 施加到基底表面的一个或双面。涂覆方法的选择由操作的经济学确定, 并且依次决定配料规范, 例如涂料固体, 涂料粘度以及涂覆速度。

可以有一个或多个胶层在本发明使用的基底上, 在用于本发明的基底和图像记录层之间。这些层可以增加功能例如抗静电性, 控制色变性以及改进图像记录层与基底的粘合性。

在共挤出和定向加工之后, 或者是流延和完全定向之间, 这些层可以涂覆在微孔层上。其例子是用于可打印性的丙烯酸涂料, 用于热封性或阻隔性的

聚偏二氯乙烯涂料。进一步的例子包括火焰，等离子体或电晕放电处理以改进打印性或粘合性。而且，还可以提供整体层，或者是分别涂覆层，该涂覆层是导电层或电荷控制层，而使光敏成像元件产生的静电电辉或放电最小。在电荷控制层与另一个功能层是整体或者该控制层本身就是功能层的情况下，电荷控制剂对光敏乳剂或其保护外层基本上是电中性的。

为了提高吸墨层与基底的粘合性，在基底表面上可以涂覆底漆或胶层。该层可以是粘合层例如卤代酚，部分水解的氯乙烯-共-乙酸乙烯酯聚合物，1,1-二氯乙烯-丙烯酸甲酯-衣康酸三元共聚物，1,1-二氯乙烯-丙烯腈-丙烯酸三元共聚物，或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物。可以使用其他化学粘合剂，例如聚合物，共聚物，活性聚合物或共聚物，他们在可使用的墨接收层和基底之间显示出良好的连接。胶层中的聚合物粘合剂可优选水溶性或水分散性聚合物，例如聚（乙烯醇），聚（乙烯基吡咯烷酮），明胶，纤维素醚，聚（噁唑啉），聚（乙烯基乙酰胺），部分水解的聚（乙酸乙烯酯/乙烯基醇），聚（丙烯酸），聚（丙烯酰胺），聚（烯化氧），磺化或含磷酸酯的聚酯或聚苯乙烯，酪蛋白，玉米醇溶蛋白，白蛋白，甲壳质，脱乙酰壳多糖，葡聚糖，果胶，胶原衍生物，火棉胶（collodian），琼脂，竹芋，瓜耳胶，角叉菜胶，黄芪胶，黄原胶，*rhamsan*，胶乳例如聚（苯乙烯-共-丁二烯），聚氨酯胶乳，聚酯胶乳，或聚（丙烯酸酯），聚（甲基丙烯酸酯），聚（丙烯酰胺）或其共聚物。

本发明的一个优选实施例是如上所述有多孔层的图像记录元件，喷墨记录层与多孔层邻接。在该例子中，多孔层的孔隙体积优选为 55%—65%。这产生了优选开孔相互连接的多孔层，能够吸收分布在喷墨记录层上的墨液体。优选吸收率为 14—30cc/m²。成孔应该是孔隙优选是相互连接的或者是开孔的。由于发生毛细管作用，该类型的结构增强了墨吸收率。

该元件可以含吸收层，其吸收率使得干燥时间小于 10 秒钟。该干燥时间可以通过以下测量：用喷墨打印机在顶层面上印一道彩色直线，沉淀作用约 15cm³/m²，使用如下配方的典型墨：

墨	水	2-吡咯烷酮	二甘醇	1,5 戊二醇	EHMP	染料
蓝绿色	76%	6%	ND	8.6%	7.7%	1.7%
品红	75%	7.8%	ND	8.5%	7.7%	1.2%
黄色	81%	4.2%	4.3%	ND	8.2%	1.3%

其中, EHMP=2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇

这可以通过使用 HP Photo-smart 喷墨打印机实现, 使用标准 HP 颜料基墨粉鼓 (HP #C3844A & C3845A), 当它运行过打印机时, 打印线在片材方向延伸。干燥时间可以通过以下测量: 在打印和用辊压机将纸压制在一起之后, 立即将刚刚印好的纸放在打印线图样的上面。如果特定打印线转移到新纸的表面上, 其转移长度 L 可以用来估计干燥时间 t_D , 利用已知的打印机线性传送速度 S, 基于以下公式:

$$t_D = L/S$$

在本发明的优选实施例中, 墨吸收速率产生的测量干燥时间小于 1 秒钟。多孔层的厚度应该使 1m^2 吸收至少 14.0cm^3 的墨。实际厚度可以通过使用公式 $t=14.0/v$ 确定, 其中 v 是孔隙体积分数, 该分数定义为孔隙厚度减去非孔隙厚度与孔隙厚度之比。非孔隙厚度定义为预期无孔隙形成的厚度。

可以将喷墨记录层施加到多孔层上, 以进一步增强图像质量。该喷墨交联层可以是多孔的, 也具有相互连接的孔隙。该喷墨记录层如 US6,481,843 所述。

任何上述本发明的实施例还可以被层合到基底上, 进一步提高成像元件的实用性。典型的基底是织物, 纸, 聚合物片材。

如果需要, 微孔层可以置于基底如纸基之上。该基底是透明的, 或者是不透明的。不透明的基底包括普通纸, 涂布纸, 树脂涂布纸例如聚烯烃涂布的纸, 合成纸, 照相纸基底, 熔体挤出涂覆纸, 和聚烯烃层合纸。双轴取向基底包括纸基和层合到纸基单面或双面上的双轴取向聚烯烃片材, 通常是聚丙烯。基底也可以由微孔材料组成, 例如含聚乙烯聚合物材料, PPG Industries, Inc., 销售, Pittsburgh, Pennsylvania, 商品名为 Teslin®, Tyvek® 合成纸 (Dupont Corp.), 浸渍纸例如 Duraform® 和 OPPalyte® 膜 (Mobil Chemical Co.) 以及其他 US5,244,861 所述的复合膜。透明基底包括玻璃, 纤维素衍生物, 例如纤维素酯, 三乙酸纤维素, 二乙酸纤维素, 乙酸丙酸纤维素, 乙酸丁酸纤维素, 聚酯, 例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯), 聚(萘二甲酸乙二醇酯), 聚 1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯, 聚(对苯二甲酸丁二醇酯) 及其共聚物, 例如聚酰亚胺, 聚酰胺, 聚碳酸酯, 聚苯乙烯, 聚烯烃, 例如聚乙烯或聚丙烯, 聚砜, 聚丙烯酸酯, 聚醚酰亚胺及其混合物。上述的纸包括广义范围的纸, 从高目标的纸如

照相纸到低目标的纸如新闻纸。在优选实施例中，可以使用 Eastman Kodak Co. 制造的 Ektacolor 纸。

此处所用的术语“墨记录元件”，也可称为“成像元件”，包含上述的成像基底，以及图像接收或记录层，适用于控制图像传送到成像元件上的多项技术。这些技术包括热敏成像材料的热染转印，电子照相打印，或喷墨打印，以及用于摄影用卤化银图像的基底。此处所用术语“照相元件”指的是成像时使用光敏卤化银的材料。本发明的元件可以应用于单项技术，或者是应用于结合一项或多项技术的混合体系。混合体系的例子可以是在照相元件上的喷墨打印应用。

10 本发明中用于成像记录元件的墨是本领域已知的。喷墨打印中使用的墨组合物通常是液体组合物，含溶剂或载液，染料或颜料，湿润剂，有机溶剂，洗涤剂，增稠剂，防腐剂。溶剂或载液可以只是水或者可以是水与其他水易溶混溶剂如多元醇混合。也可以使用有机材料如多元醇是主要载体或溶剂液的墨。水与多元醇的混合溶剂是特别有用的。该组合物中所用的染料一般是直接水溶性或是酸式染料。该液体组合物在现有技术中已广泛描述，例如包括
15 US4,381,946;4,239,543;和 4,781,758。

当记录元件或介质用作喷墨成像介质时，他们通常包含在至少一个表面上有墨接收或记录/记录或成像层的基底或支撑材料。如果需要的话，为了提高喷墨接收或记录层与基底的粘合性，基底表面可以在将溶剂吸收层施加到基底
20 上之前进行电晕放电处理，或者是，可以将底漆（例如由卤代酚或部分水解的氯乙烯—乙烯基乙酸酯共聚物形成的层）施加到基底表面上。优选喷墨接收或记录层可以从水或水—醇溶液涂覆在支撑层上，干厚度在 3—75 微米的范围内，优选 8—50 微米。

任何已知的喷墨接收层都可以与其他颗粒材料组合使用。例如，墨接收
25 或记录层可以主要由以下组成，无机氧化物颗粒例如硅酸盐，改性硅酸盐，粘土，矾土，可熔珠粒例如含热塑性或热固性聚合物的珠粒，不溶性有机珠粒，或亲水性聚合物如天然存在亲水性胶体和树胶，例如明胶，白蛋白，瓜耳胶，黄原胶（xanthan），阿拉伯胶，脱乙酰壳多糖，淀粉及其衍生物，天然聚合物的衍生物，例如功能化蛋白质，功能化树胶以及淀粉，和纤维素醚及其衍生物，
30 以及合成聚合物例如聚乙基噁唑啉，聚乙基甲基噁唑啉，多氧化物，聚醚，

聚(环乙亚胺), 聚(丙烯酸), 聚(甲基丙烯酸), 正乙烯基酰胺比例聚丙烯酰胺和聚乙烯基吡咯烷酮和聚(乙烯醇), 其衍生物和共聚物, 及这些材料的组合。亲水性聚合物, 无机氧化物颗粒和有机珠粒可以存在于基底上的一个或多个层中, 并且可以以各种组合存在于在一层中。

- 5 可以将多孔结构引入到包含亲水性聚合物的墨接收或记录层中, 通过加入陶瓷或硬聚合物颗粒, 通过在涂覆过程中发泡或吹气, 或者通过加入非溶剂导致在层中发生相分离。通常, 优选基底层是亲水性的, 但不是有孔的。这对于照相质量打印是特别理想的, 孔隙性可能会引起色泽的损失。特别是, 墨接收或记录层可以包括任何亲水性聚合物或聚合物与或不与本领域已知添加剂
- 10 的组合。

- 如果需要的话, 墨接收或记录层可以包覆有墨可渗透的防粘保护层, 例如含纤维素衍生物或阳离子改性纤维素衍生物或其混合物的层。特别优选的包覆涂料是聚 β -1,4-葡糖酐-g-氧化乙烯基-g-(2'-羟基丙基)-N,N-二甲基-N-十二烷基氯化铵。外敷层可以是无孔的, 但可以是墨可渗透的, 并且可以用于改进用
- 15 水基墨在元件上打印的图像的光密度。外敷层还可以保护墨接收或记录层不受磨损、污迹和水渍的影响。通常, 该外敷层的干厚度为 $0.1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$, 优选 $0.25\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ 。

- 事实上, 在墨接收或记录层和外敷层中可以使用各种添加剂。这些添加剂包括表面活性剂, 例如改进涂覆性和调整干涂层表面张力的表面活性剂, 控制 pH 值的酸或碱, 抗静电剂, 悬浮剂, 抗氧剂, 硬化剂来交联涂料, 抗氧剂,
- 20 制 pH 值的酸或碱, 抗静电剂, 悬浮剂, 抗氧剂, 硬化剂来交联涂料, 抗氧剂, UV 稳定剂, 光稳定剂。而且可以加入少量(基底层重量的 2%—10%)的媒染剂来改进耐水性。US5,474,843 公开了有用的媒染剂。

- 上述包括墨接收或记录层和外敷层的层, 可以用传统涂覆方法涂覆到本领域常用的透明或不透明支撑材料上。涂覆方法可以包括, 但不局限于, 刮板涂布, 缠绕线棒涂布, 滑动料斗涂布, 凹槽辊涂布, 帘膜式涂布。从制造经济
- 25 学观点看, 优选其中便于同时涂布两个层的一些方法。

- IRL(墨或染料吸收层)可以涂覆粘结层(TL)。有许多已知用作墨或染料接收或记录层的配方。主要要求是 IRL 与墨相容, 其将会被成像以产生所需色域和密度。当墨滴经过 IRL 时, 墨或染料会保留或媒染在 IRL 中, 而墨溶剂
- 30 自由地经过 IRL, 可以快速地被 TL 吸收。而且, IRL 配方优选从水涂覆, 显

示出对 TL 足够的粘合性，能够容易控制表面光泽度。

例如 Misuda 等的 US4,879,166; 5,264,275; 5,104,730; 4,879,166; 和 JP1,095,091; 2,276,671; 2,276,670; 4,267,180; 5,024,335 和 5,016,517 公开了水基 IRL 配方，该配方包含假勃姆石（pesudo-bohemite）和特定水溶性树脂的混
5 合物。Light 在 US4,903,040; 4,930,041; 5,084,338; 5,126,194; 5,126,195 和 5,147,717 中公开了水基 IRL 配方，包含乙烯基吡咯烷酮聚合物和特定水分散和/或水溶性聚酯以及其他聚合物和附加物的混合物。Butters 等在 US4,857,386 和 5,102,717 中公开了吸墨树脂层，包含乙烯基吡咯烷酮聚合物和丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物的混合物。Sato 等在 US5,194,317 和 Higuma 等在 US5,059,983 中
10 公开了基于聚（乙烯醇）的含水可涂覆 IRL 配方。Iqbal 在 US5,208,092 中公开了水基 IRL 配方，包含随后被交联的乙烯基聚合物。除了这些例子，还有其他已知或设想的 IRL 配方，其与上述 IRL 的第一和第二要求相一致，所有的都落在本发明的宗旨和范围内。

IRL 还可以含有含量和尺寸不同的消光剂用于控制光泽、摩擦和/或耐指
15 纹性，表明活性剂用于增强干涂层的表面均匀性和调整其表面张力，媒染剂，抗氧剂，UV 吸收化合物，光稳定剂。

为了增强成像元件的耐久性，理想的是涂布 IRL。该外敷层可以在元件成像之前或之后施加到 IRL。例如，IRL 可以涂布有墨自由通过的渗墨层。该类型的层公开于 US4,686,118; 5,027,131 和 5,102,717。另外，可以在元件成像
20 之后，加上外敷层。为此目的，可以使用已知的任何层压膜和设备。在上述成像过程中使用的墨是熟知的，并且墨配方通常紧密依赖于具体的加工方法，即连续的、压电的或热的。因此，根据具体的墨加工方法，该墨可以包含数量和组合大不相同的溶剂、着色剂、防腐剂、表面活性剂、湿润剂。本发明与图像记录元件组合使用的墨优选是水基的。但是，希望上述图像记录元件的另外实
25 施例在本发明的范围内，该元件被配制用于使用对于给定的墨记录方法和给定的经销商特定的墨。

以下例子用于说明本发明。这些例子没有穷举本发明所用可能的变形。份数和百分比指的是重量，除非另有说明。

如下例举了制备涂覆有滑爽剂的交联有机微粒的可能步骤。在该例子中，
30 聚合物是用二乙烯基苯交联的聚甲基（甲基丙烯酸酯）。交联的有机微珠粒料

有二氧化硅涂层。交联有机微珠粒料通过以下步骤制备：含引发剂的单体液滴可被确定尺寸，被加热得到与单体液滴相同尺寸的固体聚合物球体。通过以下步骤制备水相：将 7 升蒸馏水，1.5g 的重铬酸钾（用于水相的聚合反应抑制剂），250g 聚甲基氨基乙醇己二酸酯（促进剂）和 350g LUDOX®（Dupont 销售的含 50 % 二氧化硅的胶态悬浮体）混合。单体相的制备是通过以下步骤：将 3317g（甲基丙烯酸）甲酯，1421g 二乙烯基苯（55% 活性交联剂；其他 45% 是乙基乙烯基苯，其形成一部分（甲基丙烯酸）甲酯聚合物链）和 45g VAZO®52（Dupont 销售的单体可溶引发剂）混合。该混合物经过均化器得到 5 μm 的液滴。将悬浮液在 52°C 加热一晚上，得到 4.3kg 的通常球形交联有机微珠粒料，平均直径约 1.7 μm ，尺寸分布窄（约 1—3 μm 的尺寸分布）。（甲基丙烯酸）甲酯和乙基乙烯基苯与二乙烯基苯的摩尔比约 6.1%。二乙烯基苯的浓度可以调高或调低，由活性交联剂可以产生约 2.5-50%（优选 10—40%）的交联。

当用作喷墨成像元件时，以下例子示范了本发明的改进之处。

实施例 1—2 层膜，只用无机成孔剂制造的多孔层（对比）

以如下方式制备包含在透明 PET 层之上的吸收聚酯层的 A2 层膜。制备多孔层时使用的材料是一种复合混合物，由 31% PETG6763 树脂（IV=0.73dl/g）（Eastman Chemical Company 销售的无定形聚酯树脂）和 69% 硫酸钡，无机成孔剂组成，用于多孔层的平均颗粒尺寸为 0.8 μm 。

在反向旋转双螺杆挤出机中，通过混合，硫酸钡（Blanc Fixe XR from Sachtleben）与 PETG 树脂复合，该挤出机与形成树脂混合物颗粒的切粒模头相连。所得树脂在 65°C 干燥。聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒（PET # 7352，来自 Eastman Chemicals）也进行干燥，但温度为 150°C。这两种已干燥的材料在 275°C 熔融，通过塑炼螺杆挤出机喂入共挤出模头，制备相邻的熔体料流，这些料流从模头挤出之后，在骤冷辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率，可以调节所得流延片材中每个材料层的厚度。在该例子中，流延片材的厚度约 1000 μm 。每一层约 500 μm 厚。流延片材首先在纵向定向，拉伸比为 3.3，温度为 110°C。然后在拉幅架上进行横向定向拉伸比为 3.3，温度 100°C，无撕裂。然后将拉伸了的片材在 150°C 进行热定型。

然后将拉伸膜切割，以应用于 HP722 打印机，并且使用蓝绿色、黄色、品红色，黑色条纹打印，其使用干燥时间测试中所述墨打印。打印图像是清晰

的, 整个图像上无明显染料迁移, 干燥时间小于 1 秒钟。干燥时间通过上述方法测量。

实施例 2—只用无机成孔剂制造的多孔层 (对比)

以如下方法制备含吸收聚酯层的单层膜。制备薄膜使用的材料是一种复合混合物, 由 31%PETG6763 树脂 (IV=0.73dl/g) (Eastman Chemical Company 销售的无定形聚酯树脂)和 69%硫酸钡, 无机成孔剂组成, 用于多孔层的平均颗粒尺寸为 0.8 μm 。

在反向旋转双螺杆挤出机中, 通过混合, 硫酸钡 (Blanc Fixe XR from Sachtleben) 与 PETG 树脂复合, 该挤出机与形成树脂混合物颗粒的切粒模头相连。所得树脂在 65°C干燥。该树脂然后在 275°C熔融, 通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管, 制备熔体料流, 该料流从模头挤出之后, 在骤冷辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率, 可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中, 流延片材的厚度约 1000 μm 。流延片材首先在纵向定向, 拉伸比为 3.3, 温度为 110°C。

然后尝试将已取向的片材在横向拉伸, 拉伸比为 3.3, 温度 100°C。然而片材连续撕裂, 因此得不到最终的拉伸膜。

实施例 3—只用交联有机微珠粒料制造的多孔层 (对比)

以如下方法制备含吸收聚酯层的单层膜。在制备层压材料中使用的材料是一种复合混合物, 由 58%wt PETG6763 树脂 (IV=0.73dl/g) (Eastman Chemical Company 销售的无定形聚酯树脂)和 42%wt 交联球形聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 组成, 珠粒直径为 1.7 μm 。

通过上述的有限凝聚法制备珠粒。在反向旋转双螺杆挤出机中, 通过混合, 珠粒状聚 (甲基丙烯酸甲酯) 与 PETG 树脂复合, 该挤出机与形成树脂混合物颗粒的切粒模头相连。所得树脂在 65°C干燥。该树脂在 275°C熔融, 通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管, 制备熔体料流, 该料流从模头挤出之后, 在冷却辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率, 可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中, 流延片材的厚度约 1000 μm 。流延片材首先在纵向定向, 拉伸比为 3.3, 温度为 110°C。

然后尝试在拉幅架上将已取向的片材进行横向定向, 拉伸比为 3.3, 温度 100°C。然而, 该片材连续撕裂, 因此得不到最终的拉伸膜。

实施例 4—只用与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒制造的孔隙膜（对比）

以如下方法制备含吸收聚酯层的单层膜。聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET #7352，来自 Eastman Chemicals）与 40%wt（以混合物的总重量为基准）的聚丙烯（“PP” Huntsman P4G2Z-073AX）干混，在 65℃干燥剂干燥器中干燥 12 小时。

该树脂然后在 275℃熔融，通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管，制备熔体料流，该料流从模头挤出之后，在冷却辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率，可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中，流延片材的厚度约 1000 μm。流延片材首先在纵向定向，拉伸比为 3.3,温度为 110℃。

然后尝试在拉幅架上将已取向的片材进行横向定向，拉伸比为 3.3,温度 100℃。然而，该片材连续撕裂，因此得不到最终的拉伸膜。

实施例 5—只用与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒制造的多孔层（对比）

以如下方法制备含吸收聚酯层的单层膜。聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET #7352，来自 Eastman Chemicals）与 35%wt 的聚丙烯（“PP” Huntsman P4G2Z-073AX）干混，以混合物的总重量为基准，在 65℃干燥剂干燥器中干燥 12 小时。

该树脂在 275℃熔融，通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管，制备熔体料流，该料流从模头挤出之后，在冷却辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率，可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中，流延片材的厚度约 1000 μm。流延片材首先在纵向定向，拉伸比为 3.3,温度为 110℃。然后将该片材在拉幅架上进行横向定向，拉伸比为 3.3,温度 100℃，无撕裂。该拉伸了的片材然后在 150℃被热定型。

然后将拉伸膜切割，以应用于 HP722 打印机，使用蓝绿色、黄色、品红色和黑色条纹打印，其使用以上干燥时间测试中所述墨打印。打印图像不清晰，整个图像上有明显的染料迁移，干燥时间大于 5 分钟。干燥时间通过上述方法测量。

实施例 6—用无机成孔剂和与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒制造的多孔层（对比）

以如下方式制备包含吸收聚酯层的单层膜。制备膜时使用的材料是一种复合混合物,由 31%wt PETG6763 树脂(IV=0.73dl/g)(Eastman Chemical Company 销售的无定形聚酯树脂)和 69%wt 的用于多孔层的平均粒度为 $0.8\mu\text{m}$ 的硫酸钡组成。在反向旋转双螺杆挤出机中,通过混合,硫酸钡(Blanc Fixe XR 来自 Sachtleben)与 PETG 树脂复合,该挤出机与形成树脂混合物颗粒的切粒模头相连。然后,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET#7352,来自 Eastman Chemicals)与 40%wt 的聚丙烯(“PP”, Huntsman P4G2Z-073AX)干混,以混合物的总重量为基准。该混合物与上述 BaSO_4 /聚酯粒料以 1:1 的重量比进一步混合。最终的混合物在 65°C 干燥剂干燥器中干燥 12 小时。

已干燥的混合物在 275°C 熔融,通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管,制备熔体料流,当料流从模头挤出之后,在冷却辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率,可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中,流延片材的厚度约 $1000\mu\text{m}$ 。流延片材首先在纵向定向,拉伸比为 3.3,温度为 110°C 。然后在拉幅架上进行横向定向拉伸比为 3.3,温度 100°C 。然后将拉伸了的片材在 150°C 进行热定型。

然后将拉伸膜切割,以应用于 HP722 打印机,使用蓝绿色、黄色、品红色和黑色条纹打印,其使用以上干燥时间测试中所述墨打印。打印图像不清晰,整个图像上有明显染料迁移,干燥时间大于 5 分钟。干燥时间通过上述方法测量。

20 实施例 7 (发明)

以如下方式制备包含吸收聚酯基质层的单层膜。制备膜时使用的材料是一种复合混合物,由 58%wt PETG6763 树脂(IV=0.73dl/g)(Eastman Chemical Company 销售的无定形聚酯树脂)和 42%wt 直径为 $1.7\mu\text{m}$ 的聚(甲基丙烯酸甲酯)交联球形珠粒组成。交联有机珠粒料通过上述有限凝聚法制备。在反向旋转双螺杆挤出机中,通过混合,珠粒状聚(甲基丙烯酸甲酯)与 PETG 树脂复合,该挤出机与形成树脂混合物粒料的切粒模头相连。然后,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET#7352,来自 Eastman Chemicals)与 40%wt (以混合物的总重量为基准)的聚丙烯(“PP”, Huntsman P4G2Z-073AX)干混。该混合物与上述 PMMA/聚酯粒料以 1:1 的重量比进一步混合。最终的混合物在 65°C 干燥剂干燥器中干燥 12 小时。

已干燥的混合物在 275℃熔融，通过塑炼螺杆挤出机喂入挤出模头歧管，制备熔体料流，当料流从模头挤出之后，在冷却辊上被快速冷却。通过调整挤出机的生产率，可以调节所得流延片材的厚度。在该例子中，流延片材的厚度约 1000 μm 。流延片材首先在纵向定向，拉伸比为 3.3,温度为 110℃。然后在
5 拉幅架上进行横向定向，拉伸比为 3.3,温度 100℃。然后将拉伸了的片材在 150℃进行热定型。

然后将拉伸膜切割，以应用于 HP722 打印机，使用蓝绿色、黄色、品红色和黑色条纹打印，其使用以上干燥时间测试中所述墨打印。打印图像清晰，整个图像上无明显染料迁移，干燥时间小于 1 秒钟。干燥时间通过上述方法测
10 量。

表 1 给出了实施例 1 到 10 的说明，包括加工过程中膜的撕裂性等级。

表1

样品	说明	可撕性
实施例1 (对比)	(2层) 聚酯/PET 中 69%BaSO ₄	好
实施例2 (对比)	(1层) 聚酯中 69%BaSO ₄	非常差
实施例3 (对比)	(1层) 聚酯中 42%PMMA	非常差
实施例4 (对比)	(1层) 聚酯中 40%PP	差
实施例5 (对比)	(1层) 聚酯中 35%PP	好
实施例6 (对比)	(1层) 1:1 混合物 Ex.1&4	好
实施例7 (发明)	(1层) 1:1 混合物 Ex.4&3	好

• 一数据只表示多孔层

表1的数据说明了本发明制造撕裂性降低的单多孔层的能力，因此可以制造单多孔层。现有技术使用成孔颗粒如微珠粒料的多孔层，而且可以以多层形式拉伸，但只在单层拉伸时会撕裂开来，如例1和2所示。与聚酯基质不混溶的聚合物颗粒有时（但不经常）也能经受单层拉伸，如实施例4和5所示。令人惊奇的是，本发明的实施例7显示：可撕性不定的不混溶聚合物颗粒与可撕性差的交联有机微珠粒结合制备的多孔层可撕性良好，是协同效果，而不是组合的叠加。从表1的实施例子可以看出：交联有机微珠粒和与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒的组合能够制备单层喷墨成像元件，在聚丙烯的情况下，当进行横向拉伸时，该元件不会撕裂。

表2

样品	说明	厚度 ($\mu\text{m's}$)	密度 (gm/cc)	孔隙体积 (%)
实施例2 (对比)	(1层) 聚酯中 69%BaSO ₄	NA	NA	NA
实施例3 (对比)	(1层) 聚酯中 42%PMMA	NA	NA	NA
实施例4 (对比)	(1层) 聚酯中 40%PP	NA	NA	NA
实施例5 (对比)	(1层) 聚酯中 35%PP	204	0.56	50.6
实施例6 (对比)	(1层) 1:1 混合物 Ex.4&1	219	0.71	54.6
实施例7 (发明)	(1层) 1:1 混合物 Ex.4&3	249	0.49	60.5

● 一数据只表示多孔层

表2显示，孔隙率的改进显著，孔隙率影响吸收性和干燥时间以及密度降低。该表还显示了可撕性：都用成孔颗粒制备的例2、3和用不混溶聚合物颗粒制备的例4都不能够进行拉伸和成孔。在拉伸过程中其不会撕裂的样品中，本发明的例7的孔隙率最高。而且，发生了协同效果，因为交联有机微珠粒和与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒组合的孔隙率产生的多孔层的孔隙率大于二者之中任何一个的孔隙率。而且，本发明的实施例7在密度降低上也显示出协同效果。本发明实施例7的密度大大低于对比例5和6中任何一个的密度。从表2的例子可以看出：交联有机微珠粒和与聚酯基质不混溶的非交联聚合物

颗粒的组合产生的孔隙体积大于 55%，能够吸墨，具有良好的打印图像质量，同时说明密度降低了。

表3

样品	说明	干燥时间	图像质量
实施例 2 (对比)	(1 层) 聚酯中 69%BaSO ₄	NA	NA
实施例 3 (对比)	(1 层) 聚酯中 42%PMMA	NA	NA
实施例 4 (对比)	(1 层) 聚酯中 40%PP	NA	NA
实施例 5 (对比)	(1 层) 聚酯中 35%PP	>5 分钟	非常差
实施例 6 (对比)	(1 层) 1:1 混合物 Ex.1&4	>5 分钟	非常差
实施例 7 (发明)	(1 层) 1:1 混合物 Ex.4&3	<1 秒钟	好

• 一数据只表示多孔层

- 5 表 3 显示，用本发明的多孔层改进了干燥时间。从表 3 的实施例中可以看出，交联有机微珠粒和与聚酯基质不混溶的非交联聚合物颗粒的组合能够制备单层喷墨成像元件，与例 5 和 6 相比，干燥时间大大降低，并具有良好的打印图像质量。