

[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 200610110920.4

[51] Int. Cl.

B41M 1/00 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100595075C

[22] 申请日 2002.6.3

[21] 申请号 200610110920.4

分案原申请号 02816548.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.29 [33] US [31] 09/896,863

[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 C·M·伊利塔洛

B·W·路德维格 D·J·基宁

E·M·瑞尼哈特 J·L·李

O·S·吴 R·L·西弗兰斯

R·F·西森

[56] 参考文献

WO9718090A1 1997.5.22

US5102737A 1992.4.7

US5837351A 1998.11.17

EP0569003B1 1993.11.10

WO0047422A1 2000.8.17

US5474843A 1995.12.12

审查员 生明煜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

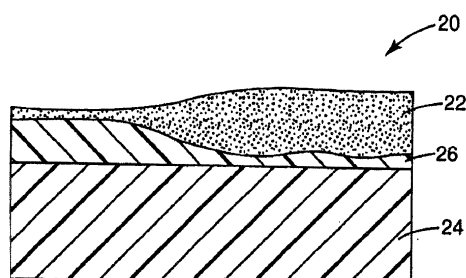
权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 1 页

[54] 发明名称

包含具有上底漆表面的基材的图像制品

[57] 摘要

本发明涉及一种图像制品，它包括具有上了底漆的表面层的基材。所述上了底漆的表面层包含具有指定范围内的溶解度参数、分子量(Mw)和玻璃化转变温度的原料聚合物。通过提高吸墨性能、墨点增大、彩色密度和/或油墨附着性中至少一种性质，所述底漆的存在提高了整体图像质量。优选的底漆组合物至少可溶于油墨组合物中的部分组分，导致油墨层厚度增大，并提高耐久性和/或日夜彩色平衡。可以将各种基材上以底漆，所述基材包括各种用于交通控制标识的片材以及在广告及推销展示用的商业图象胶片。



1. 一种印刷非水性压电油墨的方法，所述方法包括：
 - a) 提供一种基材，所述基材有上了底漆的表面，所述上了底漆的表面的溶解度参数为 s_1 ；
 - b) 将溶解度参数为 s_2 的溶剂基压电油墨印刷到所述上了底漆的表面上；其中， s_1 和 s_2 之差的绝对值小于 $1.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。
2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在印刷头操作温度下，所述油墨的粘度为 3-30 厘泊。
3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在所述基材和上了底漆的表面之间提供阻挡层。
4. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基材是聚合物片材。
5. 权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述聚合物片材是含丙烯酸薄膜、含聚氯乙烯薄膜、含聚氟乙烯薄膜、含氨基甲酸酯薄膜、含密胺薄膜、含聚乙烯缩丁醛的薄膜、含聚烯烃薄膜、含聚酯的薄膜以及含聚碳酸酯薄膜中的至少一种。
6. 权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述片材有个逆反射观察表面。
7. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述上了底漆的表面包含丙烯酸类树脂、乙烯树脂或者它们混合物中的至少一种。
8. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述上了底漆的表面部分包含至少一种着色剂。
9. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基材是用于交通控制标识的片材以及在广告及推销展示用的商业图象胶片。

包含具有上底漆表面的基材的图像制品

本申请是国际申请号为 PCT/US 02/17644，国际申请日为 2002 年 6 月 3 日的 PCT 国际申请进入中国国家阶段后申请号为 02816548.9，发明名称为“包含具有上底漆表面的基材的图像制品”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种图像制品，它包括具有上了底漆的表面层的基材。所述上了底漆的表面层包含具有指定范围内溶解度参数、分子量(Mw)和玻璃化转变温度的原料聚合物。通过提高吸墨性能、墨点增大、彩色密度和/或油墨附着性中至少一种性质，所述底漆的存在提高了整体图像质量。优选的底漆组合物可溶于油墨组合物中，导致油墨层厚度增大，从而提高耐久性和/或日夜彩色平衡。可以将各种基材上底漆，所述基材包括各种用于交通控制标识的片材以及在广告及推销展示用的商业图象胶片。

背景技术

各种片材的成像已经采用了多种印刷方法。常用的印刷方法包括凹版印刷、胶印、苯胺印刷、平版印刷、电照相印刷、光电照相印刷（包括激光印刷以及静电印刷）、离子沉积(也称电子束成像[EBI])、磁照相印刷、喷墨印刷、丝网印刷以及热质传递。有关这些方法的更详细的资料可以在标准印刷教科书中看到。

本技术领域的人员知道这些不同的印刷方法的区别，并且认为油墨与接受基材的一定组合，如果使用一种印刷方法能得到高质量的图像，那么使用另一种印刷方法经常会得到完全不同的图象质量。例如，在接触印刷方法如丝网印刷中，有一个刀片推动油墨前进并润湿接受基材。图像缺陷通常是由于油墨与基材之间接触角的后退造成的。而在非接触印刷方法如喷墨印刷中，一个个墨滴仅仅沉积在表面上。为了获得良好的图象质量，墨滴必须铺展开来，汇合到一起形成基本均匀而平的薄膜。这一过程要求油墨与基材之间的前进接触角较小。对于任何给定的油墨/基材组合，前进接触角通常比后退接触角大很多。

相应地，采用接触方法如丝网印刷能得到良好的图象质量的油墨/基材组合，在采用非接触印刷方法如喷墨印刷方法时，一般润湿性不够。润湿性不够会导致一个个墨滴在基材表面上径向铺展（也称作“墨点增大”）小，色密度低，并且产生带效应（例如墨滴行之间留有间隙）。

丝网印刷与喷墨印刷的另一个重要的区别就在于油墨的物理性质。丝网印刷油墨组合物固含量一般大于40%，其粘度要比喷墨用油墨的粘度大至少一个数量级。将丝网印刷用油墨稀释使其用于喷墨印刷一般是不行的。加入大量低粘度稀释剂会大大降低油墨的性能与性质，尤其是油墨的耐久性大为降低。而且，丝网印刷油墨中使用的聚合物一般分子量很大，具有明显的弹性。与此不同，喷墨用油墨组合物一般是牛顿流体。

喷墨印刷成为优选的数字印刷方法，是由于这种方法具有良好的分辨率、灵活性、高速率以及普及性。工作时，喷墨印刷机向接受基材上喷射紧密间隔的墨滴的控制图案。通过有选择地调整墨滴的图案，喷墨印刷机能得到包括文本、图形、全息图等各种印刷格式。喷墨印刷机中最常用的油墨是水基或溶剂基的油墨，它们通常包含约90%有机和/或水性溶剂。水基油墨通常要求使用多孔基材或带有能吸水的特殊涂层的基材。

然而，喷墨用的油墨存在的一个问题是油墨组合物不能均匀的地附着到所有基材上。因此，一般要将油墨组合物改性，使其在所用基材上具有最佳附着性。而且，在各种基材上的良好润湿性以及流动性是由油墨/基材之间的相互作用决定的。优选的情况是，这种相互作用能使油墨在基材上得到足够小的前进接触角。因此，同样油墨组合物的图象质量（例如色密度及墨点增大）会因需要印刷的基材而不同。

已经使用各种方法来提高水基喷墨用油墨的图像质量。例如，美国专利No. 4,781,985 涉及喷墨透明度，它表示了保持油墨图案边缘的鲜明或幻灯片遮光的能力。所述幻灯片包括一层涂层，其中包含特定的含氟表面活性剂。通过使用不溶于水的聚合物和亲水聚合物的乳液作为幻灯片上的涂层，可以增大油墨干燥的时间。加入不溶于水聚合物可以防止在移动过程中薄膜相粘，并且，通过稍微降低吸水性能，可以使墨滴在油墨溶剂载体被吸收之前铺展开来。

发明内容

本发明涉及一种图像制品，它包括具有上了底漆的表面层的基材。所述上了

底漆的表面层包含具有指定范围内的溶解度参数、分子量(Mw)和玻璃化转变温度的原料聚合物。通过提高吸墨性能、墨点增大、彩色密度和/或油墨附着性中至少一种性质,所述底漆的存在提高了整体图像质量。

在优选的实施方式中,所述底漆组合物溶于油墨组合物中,结果增大油墨层的厚度。因此,本发明一方面提供一种图像制品,所述制品包括一基材,所述基材具有上了底漆的平均厚度为 t_1 的表面层、在所述上了底漆的表面上的油墨层,所述油墨层的理论干厚为 t_2 ,实际的平均干厚为 t_3 ,其中 t_3 大于 t_2 。所述实际油墨层厚度 t_3 比 t_2 大,其超出的量约为 t_1 的 25%到 t_2 和 t_1 的总和,它较好是比 t_2 大出 t_1 的 50%。所述油墨层较好包含喷墨图像。所述实际油墨层厚度 t_3 较好是至少比 t_2 约大 0.5 微米,更好是至少比 t_2 约大 1.0 微米,最好是至少比 t_2 约大 2 微米。

另一方面,本发明提供印刷非水性油墨的方法,所述方法包括提供包含厚度为 t_1 的上了底漆的表面的基材;将非水性油墨印刷到所述上了底漆的表面上,所述油墨具有理论干厚 t_2 和实际干厚 t_3 ,其中, t_3 比 t_2 大,其超出的量约为 t_1 的 25%到 t_2 和 t_1 的总和。

另一方面,本发明提供印刷非水性压电油墨的方法,所述方法中提供包括上了底漆的表面的基材,所述上了底漆的表面具有溶解度参数 s_1 ;将溶解度参数为 s_2 的溶剂基压电油墨印刷到所述上了底漆的表面上;其中, s_1 和 s_2 之间差的绝对值小于约 $1.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。在印刷头温度下,所述压电油墨的粘度约为 3-30 厘泊。

另一方面,本发明提供一种印刷方法,所述方法包括提供一种基材,所述基材包含上了底漆的表面层,所述上了底漆的表面层包含一种原料聚合物,该原料聚合物具有:

- i) 约 $7-10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数;
- ii) 约 30000-400000g/mol 的重均分子量(Mw);
- iii) 约 30-95°C 的 T_g ;

并将溶剂基压电油墨组合物喷墨印刷到所述上了底漆的表面上。

所述原料聚合物的 Mw 较好是大于 60000g/mol,更好是大于 100000g/mol。所述原料聚合物的 T_g 较好约为 40-80°C。所述上了底漆的表面层的干厚较好约为 0.1-50 微米。

在各实施方式中,在所述基材和所述上了底漆的表面层之间还可以有个阻挡层。

所述油墨层的黑色密度较好是至少约为 1.5,当喷墨印刷时,墨点直径至少为

$[(2)^{1/2}]/\text{dpi}$ ，其中 dpi 是每直线英寸上点数表示的印刷分辨率。所述油墨层包含根据 ASTM D 3359-95A 对所述上了底漆的表面部分的附着性至少约为 80% 的油墨。而且，所述上了底漆的表面部分较好是包含根据 ASTM D 3359-95A 对所述基材的附着性至少约为 80% 的底漆。所述上了底漆的表面部分还可以包含至少一种着色剂。

可以使用各种聚合物和聚合物混合物作为所述上了底漆的表面层的原料聚合物，其中优选丙烯酸类树脂、乙烯树脂以及它们的混合物。而且，所述上了底漆的表面部分可以包含交联的聚(甲基)丙烯酸酯。

可以为各种基材上底漆，包括各种用于交通控制标识的逆反射片以及用于广告和推销展示用的商业图像胶片。所述基材较好是聚合物片材，如含丙烯酸薄膜、含聚(氯乙烯)薄膜、含聚(氟乙烯)薄膜、含聚氨酯薄膜、含密胺薄膜、含聚乙烯缩丁醛的薄膜、含聚烯烃的薄膜、含聚酯的薄膜以及含聚碳酸酯的薄膜。

附图说明

图 1 说明了喷墨印刷乙烯薄膜基材(14)上具有 30 平方微米视野(“FOV”)的截面图像的共焦显微镜图。干燥油墨(12)的所示平均厚度约为 1.9-2.3 微米。在此图中，油墨的平均实际厚度对应于理论油墨厚度，所述理论油墨厚度按施涂条件以及油墨的溶剂含量进行计算。

图 2 说明了本发明中，包含优选底漆的喷墨印刷基材上具有 30 平方微米视野的截面图像的共焦显微镜图。所述基材(24)、油墨组合物(22)和喷墨印刷条件和图 1 中所用的类似。在油墨层(22)厚度很薄的边缘处，干燥底漆(26)的平均干厚约为 2.9 微米。在印刷区域的中心，所述干燥油墨的平均厚度约为 4.2-5.1 微米，是图 1 的两倍。而且，在直接位于油墨厚度增大的区域下方的面积中，底漆层的平均厚度降至约 0.8-1.2 微米。因此，底漆平均厚度降低，其降低的厚度约为油墨层平均增大的厚度。

具体实施方式

图 2 中所述油墨层厚度的增大归因于使用了可溶于油墨组合物中的底漆组合物。所述油墨喷到所述上了底漆的基材上后，所述底漆的原料聚合物至少部分溶解在油墨的溶剂中，成为油墨组合物整体的一个部分。因此，所述底漆的原料聚合物结合到油墨组合物(例如，粘合剂、溶剂、颜料、可用的添加剂的整体)中。所施加的油墨组合物与将相同油墨(在相同条件下)施加到相同的未

上底漆的基材上相比，就显著提高了聚合物粘合剂的浓度。同时，由于所述显著量的底漆结合到所述油墨组合物中，所以增大了油墨组合物的总质量和总体积，这一点由油墨层厚度增大可以证明，如图2所示。

与已有技术关于不溶底漆组合物的说法不同，本发明人已经发现，使用溶于油墨组合物中的底漆组合物是有利的。一方面，底漆的原料聚合物溶解在油墨中会增大油墨的粘度，提高油墨的吸取作用。这就降低了油墨移动的趋势，尤其是当进行垂直印刷时。本发明上了底漆的基材呈现良好的吸取油墨性能，意味着当如以下实施例所述试验方法评价所述油墨时，不会观察到油墨的移动或渗流。增大所施加的喷墨油墨的粘度，也降低了墨点的过分铺展。

另一方面，油墨层厚度的增大改进了日夜彩色平衡。“日夜彩色平衡”是印刷介质在日光下的外观与在夜晚通过人工光照明进行观察时的相比。例如，在广告和社团身份中所用的标识通常使用背光，使所述标识在夜晚也能看见。这种人工背光导致印刷介质(例如，彩色图像片)呈现出褪色一样的外观。因此，当在日光下观察所述图像标识时显得较暗，而所述图像标识在夜晚观察时显得较亮。日夜彩色平衡往往和颜料层(例如，油墨层)的厚度有关。本发明的图像呈现出改进的日夜彩色平衡与由于底漆原料聚合物溶解和结合到所述油墨组合物中导致的油墨层增大有关系。使用可溶底漆与压电喷墨组合物的组合是一种改进日夜彩色平衡的有效方法，并且不用借助使用二次印刷或者二次印刷层的方法。

而且，预计将底漆的原料聚合物结合到所述油墨组合物中可以改进其室外耐久性。“耐受室外使用”是指所述制品能经受极端温度，暴露在露气到雨天潮湿环境下的能力，而且指日光紫外线下的颜色坚牢度。耐久性极限取决于所述制品可能经受的条件，因此会有所不同。但是最低程度上，当浸没在室温(25℃)下的水中24小时后，或者暴露在约-40℃到140°F(60℃)的温度(潮湿或干燥)下时，本发明的制品不会分层或变质。

油墨或喷墨图像的室外耐久性通常和所述粘合剂的重均分子量(Mw)以及油墨中粘合剂的浓度有关。由于要求粘度低，压电喷墨组合物通常包含分子量相对较低的粘合剂和/或浓度相对较低的粘合剂。因此，在本发明使用这种喷墨油墨以及可溶于所述油墨的底漆的情况下，这种油墨组合物的耐久性比包含更高浓度粘合剂和/或更高分子量聚合物的组合物低。而且，为了提高室外使用的耐久性，所述底漆组合物和油墨组合物较好是脂族的，基本上不含芳族成

分。

按照标准测试方法,如 ASTM D-3424-98、用于评价印刷品耐光性和耐候性的标准测试方法以及 ASTM D 2244-93(2000)、通过仪器测量的彩色坐标系计算色差的标准测试方法,可以评价市售图像胶片的耐久性。本发明市售图像胶片较好在产品使用期内的变化小于 20%。市售图像胶片的有效使用期通常为 1 年、3 年、5 年或 9 年,取决于胶片的最终用途。

当作为交通控制用的标识时,本发明的制品较好是具有足够的耐久性,使所述制品能耐受至少 1 年,较好是至少 3 年的气候作用。这可以通过交通控制用逆反射片的 ASTM D4956-99 标准说明来确定,上述标准说明了若干种逆反射片在开始时以及随后加速的室外气候作用时取决于用途的最低性能要求。开始时,所述反射基材符合或超过最小逆反射系数。对于 I 型白色片材(工业级)来说,在 0.2° 观察角和 -4° 入射角时,其最小逆反射系数为 $70\text{cd}/\text{fc}/\text{ft}_2$,但是,对于 III 型白色片材(高光强)来说,在 0.2° 观察角和 -4° 入射角时,其最小逆反射系数为 $250\text{cd}/\text{fc}/\text{ft}_2$ 。此外,较好是符合收缩、柔性附着性、耐冲击性和光泽的最小规定。在室外加速气候作用 12、24 或 36 个月之后,根据片材的类型和用途,所述逆反射片较好是不出现明显的裂缝、剥落、凹陷、起泡、边缘上翘或卷曲,或者在随后指定试验期中收缩和膨胀不超过 0.8 毫米。而且,所述经气候作用后的逆反射制品较好是至少仍能具有最小的逆反射系数和不褪色性。例如,用于永久标识应用的 I 型“工业级”逆反射片,经过 24 个月的室外气候作用后至少保留 50%的最小的起始逆反射系数,而用于永久标识应用的 III 型“工业级”逆反射片,经过 36 个月的室外气候作用后至少保留 80%的最小的起始逆反射系数,以符合所述规格。在开始及随后室外气候作用时,就成像反光基材而言,逆反射系数通常约降低 50%。

在本发明的方法中,提供一种基材,所述基材包含上了底漆的表面层。所述基材上了底漆的表面层用非水性、较好是溶剂基油墨进行成像。所述上了底漆的表面层包含溶解度参数、分子量和玻璃化转变温度在指定范围内的原料聚合物。在本文中,“分子量”是指重均分子量(Mw),除非另有说明。申请人发现,其物理性能不在所述范围内的基质组合物通常不能改进其整体图像质量。而且,所述底漆组合物较好可溶于所述油墨组合物。

在优选的实施方式中,底漆组合物充分可溶,使油墨层厚度明显增大,尤其是在所述印刷区域的中心。而且,底漆层的厚度 t_1 的减少通常等于油墨层厚

度的增加。在本文中，对油墨层和底漆层来说，“厚度”是指蒸发掉任何溶剂之后的干厚。在上了底漆的基材上，油墨层的实际厚度较好大于油墨的理论厚度 t_2 。“油墨的理论厚度”是指在相同条件下成像时，相同油墨在相同基材上的厚度，其前提是所述基材基本上没有底漆。只要基材表面是无孔的，并且基本上不溶于油墨，油墨理论厚度可以根据施加条件以及油墨中溶剂含量来计算。例如，在每英寸 300×300 点，且每滴体积为 70 皮升进行印刷时，在 200% 油墨覆盖率条件下计算湿的油墨层为 20 微米。当油墨含有 10% 固体时，相应的干油墨层厚度约为 2 微米。

虽然此处不打算拘泥于什么理论解释，本申请人推测，如果有人详细分析图 2 中各层的截面，就会发现组成浓度的梯度。油墨层的上表面可包含接近 100% 的油墨。中间区域可以包含浓度相等的油墨和底漆，而沿着接近底漆/基材界面的方向，底漆的原料聚合物浓度增大。但是在本发明中，所述油墨层厚度是指包含着色剂的油墨层的平均实际厚度 t_3 ，如共焦缩微图中可见的。更具体的是，通过从样品上切下约 1 平方厘米的部分来测量油墨厚度，所述切下部分中，约一半的样品是实心方块阻隔试验图案，另外一半是未印刷的。然后，用手钳夹住一剃刀刀片，将所述部分横截，使所述截面具有在印刷和未印刷区域之间的一部分界面。使用 Leica TCS 4D Confocal 在 50x/0.9 的物镜下，以约 30×30 微米到 50×50 微米的视野，在所述样品部分经过焦点时对所述样品部分搜取一系列 20 个共焦反射亮度(CRB)的像。然后，使用最大强度算法，用这些图像产生延长的聚焦图像。虽然优选共焦显微镜，尤其是对于厚度至少为 1 微米的油墨层，但是也可以用扫描电子显微镜来测定厚度小于 1 微米的油墨层。

在本发明底漆可溶于油墨组合物的优选实施方式中，油墨层实际平均厚度 t_3 的增大通常约为底漆层厚度 t_1 的 25% 到 t_2 和 t_1 的总和。底漆层的厚度通常约为 0.10 微米到 50 微米。

一般来说，所述底漆的量通常是能提供所需的图像质量，较好是能如前所述提供最需的油墨层厚度的增大。底漆的厚度较好是至少约为 0.5 微米，更好是至少约为 1 微米，最好是至少约为 2 微米。因此，对于优选的底漆厚度来说，所述油墨层至少增大 0.5 微米，更好是至少增大 1 微米，最好至少增大 2 微米以上。通常使用尽可能少的底漆，其厚度约小于 25 微米，更好是小于约 10 微米，最好是小于约 5 微米。若底漆厚度太小，则底漆的好处不能充分实现。对于在底漆和基材之间提供阻隔层的实施方式，通常优选使用厚度至少约为 10

微米，较好是至少约为 15 微米的底漆。通常，当有阻挡层时，所述底漆层的厚度不超过 25 微米。

底漆的溶解度主要取决于底漆组合物的原料聚合物和油墨组合物的液体组分(例如，溶剂)。通常，底漆组合物溶解度参数和油墨(例如，油墨的溶剂)的溶解度参数之差的绝对值约小于 $1.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$1(\text{Mpa})^{1/2}=0.49(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]。已知各种纯物质如溶剂、聚合物和共聚物以及它们混合物的溶解度。这些物质的溶解度参数在各种文献和书籍中有记载。在本发明中，术语“溶解度参数”是指 Hildebrand 溶解度参数，它是物质内聚能密度平方根表示的溶解度参数，单位为 $(\text{压力})^{1/2}$ ，等于 $(\Delta H - RT)^{1/2}/V^{1/2}$ ，式中， ΔH 是物质的摩尔蒸发焓， R 是通用气体常数， T 是绝对温度， V 是溶剂的摩尔体积。在 Barton, A. F. M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 第二版, CRC Press, Boca Raton, FL, (1991) 中用表格列出了各种溶剂的 Hildebrand 溶解度参数, 在 Polymer Handbook, 第三版, J. Brandrup & E. H. Immergut, Eds. John Wiley, NY pp 519-557 (1989), 中用表格列出了一些单体和代表性聚合物的 Hildebrand 溶解度参数, 在 Barton, A. F. M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990) 中用表格列出了许多市售聚合物的 Hildebrand 溶解度参数。

虽然，本发明优选的实施方式并不限于什么具体的油墨组合物，只要使用可溶的底漆能提供所需的油墨层厚度增大，但本发明尤其适用于喷墨印刷的压电油墨。“压电油墨”是指在印刷头操作温度下粘度约为 3-30 厘泊的油墨。在所需喷墨温度(通常为室温到 65℃)，这种油墨的粘度较好低于约 25 厘泊，更好是低于约 20 厘泊。估计这种油墨的低粘度特征有利于底漆在溶剂蒸发之前迅速溶解结合到油墨组合物中。

压电喷墨组合物通常包含粘合剂、增塑剂、有机溶剂、颜料颗粒和可用的添加剂，如表面活性剂(例如，含氟化学试剂)、消泡剂(例如，二氧化硅和硅油)、稳定剂等。压电喷墨组合物的特征是具有中等到低的表面张力性质。优选的配方在印刷头工作温度下，表面张力大约在 20mN/m 至 50mN/m 之间，在 22mN/m 至 40mN/m 之间更佳。而且，压电油墨组合物的粘度一般是牛顿或基本至少上是牛顿粘度特性。牛顿流体的粘度基本上不随剪切速率的变化而变化。这里所使用的流体，若流体的幂律指数大于等于 0.95，其粘度可以认为基

本上与剪切速率无关，因此至少基本上是牛顿流体。流体的幂律指数通过下列表达式给出

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

其中， η 是剪切粘度， $\dot{\gamma}$ 是剪切速率， $\dot{\gamma}$ 以 s^{-1} 为单位， m 是常数， n 是幂律指数。幂律指数的原理在 C. W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications", ISBN #1-56081-579-5, 第 85 页中有进一步的说明。

本发明中合适的压电油墨包括来自 3M Company ("3M"), St. Paul, MN 的商品名为 3M Scotchcal 3700 Series Inks 和 3M Scotchcal 4000 Series Inks 的市售油墨组合物，以及来自 Ultraview Inkware of VUTEk, Meredith, NH 的商品名为 UltraVu 的油墨组合物。在美国专利 No. 6, 113, 679 (Adkins) 中说明了一种优选的压电喷墨组合物。

在本文中，溶剂基油墨是指非水性油墨。压电油墨组合物的溶剂可以是一种溶剂或者几种溶剂的混合物。合适的溶剂包括醇如异丙醇(IPA)或者乙醇；酮如甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、二异丁基酮(DIBK)；环己酮或丙酮；芳烃如甲苯；异佛尔酮；丁内酯；N-甲基吡咯烷酮；四氢呋喃；酯如乳酸酯、乙酸酯，包括如从 3M 以 3M Scotchcal Thinner **CGS10** ("CGS10") 商品名购得的丙二醇单甲基醚乙酸酯，如从 3M 以 3M Scotchcal Thinner **CGS50** ("CGS50") 商品名购得的乙酸 2-丁氧基乙酯、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE 乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB 乙酸酯)、二丙二醇单甲醚乙酸酯(DPMA)、异烷基酯如乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷基酯、乙酸异十三烷基酯或者其它异烷基酯，以及它们的混合物等。

通常，有机溶剂往往容易挥发，因此，它是优选用于压电油墨组合物的溶剂。在本文中，“有机溶剂”是指溶解度参数大于 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的液体。而且，有机溶剂的沸点通常低于 250°C ，在 200°F (93°C) 下蒸汽压大于 5 毫米汞柱。通常要避免使用高挥发性的溶剂，如 MEK 和丙酮，这是因为这些溶剂干得太快，容易导致印刷头的喷嘴阻塞。而且，高极性的溶剂如低分子量的醇和二醇，其溶解度参数太高，以致于不能充分溶解底漆。

因此，油墨以及因而相应底漆组合物的原料聚合物的溶解度参数可以在约 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 到 $12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围内变化。油墨的溶解度参数至少约为 $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，但小于 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

不论底漆是否优先溶于所述油墨中，底漆组合物包含溶解度参数、 M_w 以及 T_g

在指定范围内的原料聚合物。本申请人发现，这些物理性质是良好图像质量的有利因素。在喷墨印刷时，为了获得良好的图像质量，印刷墨滴必须铺展到一定范围，以提供完整的固体充填。若墨滴没有充分铺展，未填充的背景区域将会降低彩色密度，并导致出现带状缺陷（即，在墨滴行与行之间存在空隙）。另一方面，若墨滴铺展太快，分辨率的降低以及边缘锐度差是显而易见的，当多彩图像时，将会出现颜色之间的相互掺合。如美国专利 No. 4, 914, 451 所述，图像质量可以通过彩色密度以及最终墨点直径来定量表示。黑色密度较好至少为 1.5。基材上最终墨点直径较好大于 $[(2)^{1/2}]/\text{dpi}$ ，但是不超过 2dpi，其中，dpi 是每英寸直线上墨点的印刷分辨率。

此外，要选择底漆，使它对印刷的图像呈现良好的附着性，按照 ASTM D 3359-95A 进行测量时，底漆的附着性至少为 50%，较好是至少为 80%。优选的底漆组合物对基材也呈现充分的附着性。底漆对基材的附着性可以以相同方式进行计算。但是，当底漆对基材的附着性差时，油墨和底漆均含从基材上脱落，而不仅仅是油墨脱落。对于底漆组合物对油墨具有良好附着性和对基材良好的基材附着性的实施方式来说，并不需要另外的结合层（例如，连接层、胶粘层）。

底漆组合物包含原料聚合物。所述原料聚合物可以是一种聚合物或者几种聚合物的混合物。所述聚合物的混合物可以形成均相混合物，或者可以是多相的，当通过差示扫描量热计 (DSC) 分析时，它呈现两个或多个明显不同的峰。此外，底漆组合物可以在不溶的基质中可以包含原料聚合物相互贯通的网络，或者相反，在不溶的原料聚合物中包含基质的相互贯通的网络。用于本发明的底漆组合物包括溶剂基底漆组合物、水基底漆组合物和可辐射固化的底漆组合物。这些底漆组合物通常不能和油墨组合物反应。

按气相渗透色谱法 (GPC) 进行测量，原料聚合物的重均分子量 (Mw) 约为 30000-400000g/mol。当此分子量太低时，底漆组合物的原料聚合物不足以在溶解过程中使油墨组合物的厚度增大。在这种情况下，当垂直印刷时，所述油墨会流动，或者墨滴会在外边缘上干燥后发毛。但是当分子量太大时，就很难形成粘度足够低的底漆组合物，使其形成厚度小的涂层。

要选择用作底漆组合物原料聚合物的聚合物种类和数量，使底漆组合物具有合适的粘度，能用于所拟用的施涂设备。例如，若使用凹版印刷术来施涂底漆时，要选择原料聚合物的种类和数量，使底漆组合物的粘度约为 20-1000 厘泊。当使用刮刀涂布和棒涂时，所述粘度可以高达 20000 厘泊。对于这些实施

方式来说,底漆可以包含分子量更高的原料聚合物和/或浓度更高的原料聚合物。

通常,分子量更高的原料聚合物往往会形成更佳的分辨率。原料聚合物的 M_w 较好大于约 60000g/mol, 更好是大于约 80000g/mol, 最好是大于约 100000g/mol。当原料聚合物是两种或多种聚合物的混合物时,本发明中所述混合物的 M_w 是指根据以下方程式计算所得的 M_w :

$M_w(\text{混合物}) = \sum W_x M_x$; 式中, M_x 是各聚合物的重均分子量, W_x 是以所述混合物计, 这种聚合物的重量分数。

因此,对于双峰混合物来说,该混合物的 M_w 通常在所述两个峰之间。

除了上述的溶解度参数和 M_w 外,本发明底漆组合物的原料聚合物的玻璃化转变温度(T_g)按差示扫描量热计(DSC)测得约为 30-95°C, 较好是 50-80°C。当 T_g 小于 30°C 时,所述原料聚合物太软,在图像制品的上了底漆的表面上会积聚灰尘。当 T_g 大于 95°C 时,底漆涂层通常太脆,该底漆涂层在弯曲或折叠时容易开裂。当底漆组合物包含两种或多种聚合物(各自具有相异的峰)时,本发明混合物的 T_g 是指按照以下方程式计算所得的 T_g :

$1/T_g(\text{混合物}) = \sum W_x / T_{gx}$; 式中, T_{gx} 是各聚合物的 T_g , W_x 是以混合物计, 各聚合物的重量分数。上述方程式中的 T_g 值以 Kelvin 度为单位。

底漆组合物的原料聚合物通常包含一种或多种形成薄膜的树脂。如上所述,选择形成薄膜的树脂是以原料聚合物的 M_w 、 T_g 以及溶解度和油墨的溶剂或液体组分进行比较为基础的。在蒸发所述溶剂和/或辐射固化后,底漆组合物通常形成一层连续薄膜。

已知各种形成薄膜的树脂。代表性的形成薄膜的树脂包括丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯以及它们的混合物。聚酯树脂包括从 Bostik Inc., Middleton, MA 以商品名“Vitel 2300BG”购得的共聚多酯树脂;从 Eastman Chemical, Kingsport, TN 以商品名“Eastar”购得的共聚多酯树脂;以及其它聚酯树脂,例如从 Bayer, Pittsburg, PA 以商品名“Multron”和“Desmophen”购得的、从 Spectrum Alkyd & Resins Ltd., Mumbai, Maharashtra, India 以商品名“Spectraalkyd”购得的和从 Akzo Nobel, Chicago, IL 以商品名“Setalin alkyd”购得的。

溶剂基底漆组合物包含和溶剂混合的原料聚合物。溶剂可以是单独的溶剂或者几种溶剂的混合物,如上述就油墨组合物所述的。溶剂基的底漆组合物较

好包含约 5-60 重量份原料聚合物、更好是约 10-40 重量份原料聚合物，最好是约 10-30 重量份原料聚合物，而底漆组合物中剩余的为溶剂和可用的添加剂。

具体当溶剂基油墨包含乙酸酯溶剂和其它具有类似溶解度参数的溶剂时，优选丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂以及它们的混合物作为形成薄膜的树脂。已知各种丙烯酸类树脂。通常，丙烯酸类树脂由各种(甲基)丙烯酸酯单体如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸正丁酯(n-BMA)、甲基丙烯酸异丁酯(I-BMA)聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)等单独制备，或者相互混合制备。丙烯酸类树脂的例子包括从 Rohm and Haas, Co., Philadelphia, PA 以商品名“Paraloid”以及从 Ineos Acrylics, Cordova, TN 以商品名“Elvacite”树脂购得的那些。其它合适的聚丙烯酸材料包括从 S. C. Johnson, Racine, WI 以商品名“Joncryl”丙烯酸类购得的那些。聚乙烯树脂包括氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，如从 Rohm and Haas, Co., Philadelphia, PA 以商品名“Acryloid”以及从 Union Carbide Corp., a subsidiary of The Dow Chemical Company (“Dow”), Midland MI 以商品名“VYHH”购得的那些，以及氯乙烯/乙酸乙烯酯/乙烯醇三聚物(从 Union Carbide Corp. 以商品名“UCAR VAGH”购得)。其它聚氯乙烯树脂可以从 Occidental Chemical, Los Angeles, CA、BF Goodrich Performance Materials, Cleveland, Ohio 以及 BASF, Mount Olive, NJ 购得。

具体在没有阻挡层的条件下，优选的底漆包括各种水基氨基甲酸酯分散液和约 10-50 重量%，较好是 25-35 重量%丙烯酸分散液的混合物，所述氨基甲酸酯分散液如从 Avecia, Wilmington, MA 以商品名“Neorez R-960”、“Neorez R-966”和“Neorez R-9679”购得的；所述丙烯酸分散液如从 Rohm and Haas, Philadelphia, PA 以商品名“Rhoplex CS-4000”、“Rhoplex AC-264”和“Lucidene 243”以及从 Avecia 以商品名“Neocryl A-612”购得的，但是交联的“Neorez R-960”是优选的阻挡层组合物，但是也是如上所述，其中，所述交联密度使所述组合物具有良好的耐溶剂性，如前所述。在交联密度低时，这种相同的成分是优选的底漆层组合物。

水基底漆较好是乳液或者分散液，它们基本上不含作为主要组分的可溶于水的原料聚合物，这是由于可溶于水的原料聚合物通常具有高溶解度参数，能溶解在油墨组合物的有机溶剂中。通过使用基本上不含挥发性有机溶剂的底漆组合物，水基乳液和分散液有利于降低溶剂的挥发。虽然就其在有机溶剂中的

不溶性来说并不是优选的，但是水基底漆的例子包括交联的聚(甲基)丙烯酸酯，如用硫-氨基甲酸酯-硅烷醇共聚物交联的丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物。

可辐射固化的底漆组合物包含一种可辐射固化的单体、低聚物、大分子单体、聚合物或者这些组分各种混合物。“可辐射固化”是指直接或间接从主链上伸出的官能团，它暴露在合适的固化能源下时能反应(例如，交联)。合适的可辐照交联的基团包括环氧基、(甲基)丙烯酸酯基、烯烃的碳碳双键、烯丙氧基、 α -甲基苯乙烯基、(甲基)丙烯酰胺基、氰酸酯基、乙烯醚基以及它们的组合等。可自由基聚合的基团通常是优选的。其中，最优选(甲基)丙烯基部分。在本文中，术语“(甲基)丙烯基”包括丙烯基和/或甲基丙烯基。

用于交联可辐射固化的官能团的能量可以是光能(例如，波长在光谱紫外区或可见光区的辐射)、加速粒子(例如，电子束(EB)辐射)、热能(例如，加热或者红外线辐射)等，其中优选紫外线和电子束。合适的光化辐射源包括汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、电子束、太阳光等。

所述可辐射固化的成分可以是单官能团、双官能团、三官能团、四官能团或其他就可辐射固化的部分而言的多官能团。低聚物、大分子单体和聚合物可以是直链、支链和/或具有支链物质的环状，所述支链物质的粘度相比同等分子量的直链对应部分来说更低。

优选的可辐射固化油墨组合物包含可辐射固化的活性稀释剂，一种或多种低聚物、大分子单体和聚合物，以及一种或多种可用的辅剂。对于室外用途，优选聚氨酯和包含丙烯酸的单体、大分子单体、低聚物和聚合物。分子量更高的物质也更加容易溶解在活性稀释剂中。

市售(甲基)丙烯酸酯化氨基甲酸酯和聚酯的例子，包括从 Henkel Corp., Hoboken, NJ 以商品名“Photomer”购得的；从 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA 以商品名“Ebecryl”购得的；从 Sartomer Co., Exton, PA 以商品名“Sartomer CN”购得的；从 Akcross Chemicals, New Brunswick, NJ 以商品名“Actilane”购得的；以及从 Morton International, Chicago, IL 以商品名“Uvithane”购得的那些。

假设至少一种成分是可辐射固化的，可辐射固化的底漆也可以包含不可辐射固化的成分。例如，聚合物如聚氨酯、丙烯酸材料、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧化物、聚苯乙烯以及包含取代的聚苯乙烯的材料、包含聚硅氧烷的材

料、氟化材料、以及它们的混合物等可以和活性稀释剂(例如单体)混合。

虽然就其不溶性而言并不是优选的,但是可辐射固化的底漆例子包括交联的(甲基)丙烯酸酯聚合物和已经使用紫外能源交联的光引发剂,所述(甲基)丙烯酸酯聚合物例如是等份数的丙烯酸氨基甲酸酯、四氢呋喃丙烯酸酯以及丙烯酸 2-(2-乙氧基)乙酯的混合物。

在优选的实施方式中,尤其是其中底漆是可溶的和/或所述油墨是溶剂基的实施方式中,在上了底漆的表面层和基材之间提供一个阻挡层。对于其中所述基材是包含聚氯乙烯的薄膜的实施方式来说,优选加入这种可用的阻挡层。阻挡层通常包含不会渗透到溶剂中的材料,由此可以耐受油墨溶剂的扩散和吸收。这种耐溶剂性能防止基材吸收过量的溶剂。过度吸收溶剂有一种增塑效应,会导致基材的杨氏模量大幅降低(例如高达 85%),使得所述基材变得太脆,而不容易施加到目标基材如广告牌背衬上。

用作阻挡层的组合物的溶解度可以通过计算油墨组合物的溶剂进入阻挡层组合物中的吸收速度来确定。用于这种评价的合适溶剂是 2-乙酸丁氧基乙酯。这种溶解度参数为 $8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ($17.3(\text{Mpa})^{1/2}$) 的溶剂是从 3M Company ("3M"), St. Paul, MN 以商品名 "Scotchcal 3700" 购得的压电喷墨油墨中的主要溶剂。具体地说,通过测量 3×3 英寸 ($7.6\times 7.6\text{cm}$) 阻挡薄膜的起始质量来进行计算。然后用四片乙烯胶带将所述阻挡薄膜贴到一玻璃板上,由所述四块胶带形成一个 2×2 英寸 ($5.1\times 5.1\text{cm}$) 方框,所述乙烯胶带从 3M 以商品名 "Scotch Brand No. 471" 购得。然后用一次性吸液管将所述 2-乙酸丁氧基乙酯施涂到这个 2×2 英寸 ($5.1\times 5.1\text{cm}$) 薄膜区域中,并铺展开来。所述溶剂停留 5 分钟,之后用一吸收纸巾将未吸收的溶剂除去。然后,除去所述四片胶带,将所述薄膜再次称重,得出被吸收的溶剂量。优选的阻挡层具有足够的耐溶剂性,该阻挡薄膜的重量增加小于 0.02g,较好是小于约 0.01g。

适于作为阻挡层的组合物包括各种水基、溶剂基、可辐射固化以及可挤出的组合物。优选的阻挡层材料包括各种聚氨酯、丙烯酸系衍生物(例如, Acryloid A11)以及它们的混合物。优选的阻挡层组合物包括水载氨基甲酸酯分散液,从 Avecia, Wilmington, MA 以商品名 "Neorez R-960" 购得的,它已经和氮丙啶交联剂混合,所述氮丙啶交联剂从 Sybron Chemicals Inc., Birmingham, NJ 以商品名 "IONAC Xama-7" 购得。其它优选的用作阻挡层的聚合物混合物(例如,聚氨酯混合物、聚氨酯和丙烯酸衍生物的混合物)在美国专

利申请系列号 10/076662(提交于 2001 年月 5 日)中有说明。通常,合适的阻挡材料,尤其是那些以 T_g 至少为 85°C 或更高的丙烯酸阻挡涂层为基础的那些。此外,合适的阻挡材料的分子量 M_w 通常至少约为 50000g/mol , 较好是约 100000g/mol 。其它具有良好耐溶剂性的合适聚合物包括在分子水平上紧密填充的聚合物,如液晶聚合物。其例子包括从溶液中抽丝形成的溶致液晶聚合物(如从 DuPont 以商品名“Kevlar”购得的)以及热致液晶聚合物,如共聚多酯和共聚多醚,其例子是共聚多酯酰胺,从 Hoescht-Celanese 以商品名“Vectra”购得。

申请人已经发现,就油墨接受性而言是较差底漆的材料如对比例中所述的各种底漆却是优良的阻挡材料。

底漆、油墨和可用的阻挡层组合物可以包含各种可用的添加剂。这种可用的添加剂包括一种或多种流动控制剂、光引发剂、着色剂、增滑剂、触变剂、发泡剂、消泡剂、流动剂或其它流变控制剂、石蜡、油、聚合物材料、粘合剂、抗氧化剂、光引发剂稳定剂、分散剂、光泽剂、杀真菌剂、杀菌剂、有机和/或无机填料颗粒、流平剂、遮光剂、抗静电剂、分散剂等。

无机填料如结晶和无定形二氧化硅、硅酸铝和碳酸钙等是优选的底漆添加剂,用来增大表面的粗糙度,降低光泽并提高墨点增大。无机填料的浓度通常为约 0.1-10 重量%,较好是 0.5-5 重量%。其粒度较好小于 1 微米,更好小于 0.5 微米,最好小于约 0.2 微米。

为了提高成像基材的耐久性,尤其是当暴露在阳光下的室外环境时,可以往底漆组合物中加入各种市售稳定化学试剂。这些稳定剂分为以下类别:热稳定剂、紫外线稳定剂和自由基清除剂。

热稳定剂通常用来保护所得图像制品免受热量的影响,它可从 Witco Corp., Greenwich, CT 以商品名“Mark V 1923”购得,也可以从 Ferro Corp., Polymer Additives Div., Walton Hills, OH 以商品名“Synpron 1163”、“Ferro 1237”和“Ferro 1720”购得。这种热稳定剂的量约为 0.02-0.15 重量%。

紫外线稳定剂的量约为底漆或油墨总量的 0.1-5 重量%。苯甲酮型紫外线吸收剂可以从 BASF Corp., Parsippany, NJ 以商品名“Uvinol 400”购得,从 Cytec Industries, West Patterson, NJ 以商品名“Cyasorb UV1164”购得,以及从 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY 以商品名“Tinuvin 900”、“Tinuvin 123”和“Tinuvin 1130”购得。

自由基清除剂的量约为底漆组合物总量的 0.05-0.25 重量%。自由基清除剂的非限制性例子包括位阻胺光稳定剂(HALS)化合物、羟胺、位阻酚等。

HALS 化合物可从 Ciba Specialty Chemicals 以商品名“Tinuvin 292”购得，也可从 Cytec Industries 以商品名“Cyasorb UV3581”购得。

通常，底漆组合物基本上不含着色剂，尤其是当施加到制品的整个表面上时。但是，底漆也可以包含着色剂，这种着色的底漆层适于用作彩色层。或者，未着色的底漆可以仅仅直接施加到图像的下方，所述上了底漆的表面对应于大小和形状基本上相同的图像。

对于反射片来说，当根据用于测量逆反射片逆反射系数的 ASTM 810 标准试验方法进行测量时，底漆组合物以及油墨组合物(除了包含不透明着色剂如炭黑、二氧化钛或者有机黑色染料的油墨组合物外)通常是透明的。即当涂布到逆反射基材上时，投射到这种薄膜表面上的可见光透过达到逆反射部件上。这种性质使得所述制品尤其适用于室外标识用途，具体是交通控制标识。此外，干燥和/或固化的底漆组合物基本上没有粘性，使得所述印刷上去的图像能够阻挡灰尘积聚等。

染料通常根据它们与底漆聚合物材料的溶解度进行选择。适用于包含丙烯酸(例如交联的聚(甲基)丙烯酸酯)的底漆的染料，包括蒽醌染料如从 Bayer Corp., Coatings and Colorants Division, Pittsburgh PA 以商品名“Macrolex Red GN”和“Macrolex Green 5B”购得的，从 BASF Akt., Ludwigshafen, Germany 以商品名“Thermoplast Red 334”和“Thermoplast Blue 684”购得的；吡唑啉酮染料如从 BASF Akt. 以商品名“Thermoplast Yellow 104”购得的；以及 perinone 染料如从 Bayer Corp. 以商品名“Macrolex Orange 3G”购得的。

本发明的制品包括具有上了底漆的表面层的基材以及所述上了底漆的表面层上由油墨层形成的图像。所述图像可以是文字、图案、编码(例如，条形码)等，可以包含单一或多彩的颜色，或者在可见光光谱中不可见。所述图像较好是喷墨印刷的图像。在本文中，“喷墨印刷图像”和“喷墨印刷”均指使用非水性、溶剂基压电油墨组合物通过喷墨印刷工艺形成的图像。

所述制品包括一种基材，其至少一部分表面上有底漆组合物，用来形成上了底漆的表面层。为了制造的方便，基材的整个表面上可以都有底漆组合物。较好是将非水性溶剂基油墨施加(如喷墨印刷)到所述上了底漆的表面上，并干燥。最简单的结构如下：直接将底漆施加到基材上。在另一使用额外涂层的实

施方式中，底漆置于制品的基材和可见表面之间。例如，制品可以包括置于成像底漆层上的附加表面涂层或表面薄膜。或者，底漆可以施加到所述表面薄膜上。然后，所述上了底漆的表面可以反转成像，然后粘合到第二基材上。在优选的实施方式中，底漆、油墨组合物以及整个制品具有良好的耐候性，可以耐受室外使用。油墨和底漆组合物较好是具有足够的耐受性，从而无需使用额外的保护层。对于基本上不包括保护层的制品来说，最外的暴露表面就是成了像的底漆层。

制品或基材(例如，薄膜、片材)具有两个主表面。本文中，第一表面这里称为“观察表面”，它包括底漆和图像(例如，喷墨印刷的图像)。制品的另一表面也可以有印刷的图像，由此形成“第二观察表面”。在这种实施方式中，第二观察表面也包含底漆组合物和图像。或者最常见的是，此相背的表面是非观察的表面，通常包含由剥离衬垫保护的压敏胶粘剂。所述剥离衬垫以后除去后，可将所述成像的基材(例如，片材、薄膜)粘合到目标表面如标识板、广告板、车辆、卡车、飞机、建筑、雨蓬、窗户、地板等上。

底漆组合物适用于各种基材。虽然底漆组合物可以施加到基材如纸张上，但是在雨天时纸张通常会坏掉，因此不足以耐受室外使用。类似地，底漆组合物也可以施加到软化点低(例如，低于约 100°F (38°C))的基材或基材层上。但是，这种结构的耐久性也较差。因此，基材的软化点通常高于 120°F (49°C)，较好是高于 140°F (60°C)，更好是高于约 160°F (71°C)，甚至是高于约 180°F (82°C)，最好是高于约 200°F (93°C)。其它通常不适于用作基材的材料包括在水中会腐蚀(例如，氧化)或溶解的材料，如各种金属、金属氧化物和盐。

适用于本发明制品基材的材料包括各种片材，较好是包含热塑性或者热固性聚合物的材料，如薄膜。此外，底漆对表面能低的基材尤其有利。“表面能低”是指材料的表面张力小于约 50 达因/厘米(相当于 50 毫牛/米)。所述聚合物基材通常是无孔的。但是，如上所述，也可以使用微孔、有孔的以及包含吸水颗粒如二氧化硅和/或超级吸水聚合物的材料，其前提是所述基材暴露在水中和极端温度下时不会损坏或分层。其它合适的基材包括织造和非织造织物，尤其是那些包含合成纤维如聚酯、尼龙和聚烯烃的基材。

本发明所用的基材以及图像制品(例如，片材、薄膜、聚合物材料)可以是透明的、半透明的或者不透明的。此外，基材和图像制品可以是无色的，可以是整体有颜色，或者包含彩色图案。此外，所述基材和图像制品(例如，薄膜)

可以是透射的、反射或者逆反射的。

用作本发明基材的聚合材料的代表性例子，包括以下材料的单层或多层结构：包含丙烯酸衍生物的薄膜（例如，聚（甲基）丙烯酸甲酯（PMMA））、包含聚氯乙烯的薄膜（例如乙烯、聚乙烯、强化乙烯、乙烯/丙烯酸混合物）、包含聚氟乙烯的薄膜、包含氨基甲酸酯的薄膜、包含蜜胺的薄膜、包含聚乙烯缩丁醛的薄膜、包含聚烯烃的薄膜、包含聚酯的薄膜（例如，聚对苯二甲酸乙二酯）以及包含聚碳酸酯的薄膜。此外，所述基材可以包含这些聚合物的共聚物。用作本发明基材的其它具体薄膜包括具有图像接受层的多层薄膜，所述图像接受层包含酸或酸/丙烯酸酯改性的乙烯乙酸乙烯酯，如美国专利 No. 5,721,086 (Emslander 等人)所述。所述图像接受层包含一种聚合物，该聚合物至少包含两种单烯键式不饱和单体单元，其中，一种单体单元包含取代的链烯，在此，各支链包含约 0-8 个碳原子，而另一种单体单元包含不是叔烷基醇的（甲基）丙烯酸酯，其中，所述烷基包含约 1-12 个碳原子，且在烷基链上可以包含杂原子，所述醇其本身可以是直链、支链或者环状的。用于提高抗撕强度的优选薄膜包括多层聚酯/共聚多酯薄膜，如在美国专利 No. 5,591,530 和 No. 5,422,189 中所述的那些。

根据基材所选的聚合物材料和厚度，基材（例如，片材、薄膜）可以是刚性的，或者是柔韧的。优选的底漆和油墨组合物较好至少和基材一样柔韧。“柔韧”是指厚度为 50 微米的成像底漆层在 25℃下可以折叠，而不出现任何可见裂缝的物理性质。

市售薄膜包括通常用于标识和销售图示应用的许多数薄膜，如从 3M 以商品名“Panaflex”、“Nomad”、“Scotchca”、“Scotchlite”、“Controltac”和“Controltac Plus”购得的。

使用合适的技术将所需的各成分混合在一起，制得所述底漆组合物和可用的阻挡层组合物。例如，在一个步骤中，将所有成分混合在一起，搅拌，研磨或者类似地混合在一起，形成均匀的组合物。另一种方式是，首先将一些组分混合在一起。然后，通过掺合、研磨或者其它混合技术一步或分步地将其它剩余的组分（若有的话）以及一种或多种添加剂结合到组合物中。

在制备本发明制品过程中，将所述底漆组合物施加到基材的表面上，或者施加到可用的阻挡层上。所述底漆可以以任何合适的涂布技术进行施涂，所述涂布技术包括丝网印刷、喷涂、喷墨、模口挤出涂布、橡皮版印刷、胶版印刷、

凹版印刷、刀涂、刷涂、幕涂、绕线棒涂布、金属棒涂布等。所述底漆通常直接施涂到所述基材上。或者，可以将底漆施涂到剥离衬垫上，并转印到基材上。但是，对其中暴露底漆表面并且所述表面不粘的实施方式来说，需要额外的粘合层。

在涂覆之后，将溶剂基底漆组合物和可用的阻挡组合物干燥。涂布的基材较好在室温下干燥至少 24 小时。或者，涂布的基材在 40-70℃ 的加热炉中干燥约 5-20 分钟，之后在室温下干燥约 1-3 小时。对于其中使用阻挡层的实施方式，优选使用厚度很小的底漆，由此使干燥时间最短。

成像的聚合物片材可以是成品，或者中间产品，它们可以用于各种制品，包括标识和商业图像胶片。标识包括各种用于交通控制的逆反射片，以及不进行逆反射的标识如背照明的标识。

制品适于用作交通标识、可卷曲的标识、旗帜、横幅以及其它制品，包括其它交通警告制品，如可卷曲的片材、锥形包裹片材、邮寄包裹片材、桶形包裹片材、牌照片材、路障片材以及信号片材；车辆标记以及分段的车辆标记，人行横道标记胶带或片材，以及逆反射胶带。所述制品也可用于各种逆反射安全装置，包括衣服、建筑工地用的背心、救生衣、雨披、标识语、斑纹、宣传资料、行李箱、公事包、书包、背包、筏、罐、雨伞、动物项圈、卡车标记、拖车覆盖物和窗帘等。

商业图像胶片包括各种广告、宣传和社团身份图像胶片。所述胶片通常包含位于不可见表面上的压敏胶粘剂，使所述胶片可以粘附到目标表面上，如车辆、卡车、飞机、广告板、建筑、雨蓬、窗户、地面等。或者，没有胶粘剂的成像胶片适于用作横幅等。它可以通过机械方式固定在建筑上，例如用于展示之用。所述具有任何连用的胶粘剂和/或衬垫的胶片，其厚度约为 5 密耳 (0.127mm) 直到通过印刷机 (例如喷墨印刷机) 能够适应的厚度。

通过以下一些实施例进一步说明本发明的目的和优势，但是所述实施例引用的具体材料和量，以及其它条件和细节决不是用来限制本发明的。除非另有说明，所有的份、百分数以及比例均以重量计。

表 A – 实施例中使用的基材

缩写	“商品名”	来源	地点
聚酯基 薄膜	按提交于 1999 年 11 月 22 日的专利申请 No.09/444907 的实施例 29 进行制备	3M	St. Paul, MN
3555	“Scotchcal 3555”4 密耳乙烯薄膜	3M	St. Paul, MN
HI	“Scotchlite High Intensity Grade Reflective Sheeting Series 3870” (PMMA)	3M	St. Paul, MN
DG	“Scotchlite Diamond Grade LDP Reflective Sheeting Series 3970” (PMMA)	3M	St. Paul, MN
3540C	“Controltac Plus Changeable Graphic Film with Comply Performance 3540C”(乙烯基)	3M	St. Paul, MN
180-10	“Controltac Plus Graphic Film 180-10”(乙烯基)	3M	St. Paul, MN
VS0008	“Scotchcal VS0008”2 密耳乙烯的可更换的图像 胶片	3M	St. Paul, MN
Panaflex 930	“Panaflex Awnig and Sign Facing 930”(乙烯)	3M	St. Paul, MN
2033	“Spunbond PET Non-woven Film Style 2033”	Reemay, Inc.	Old Hickory, TN
SP 700	“Teslin SP 700”*	PPG Industries	Pittsburgh PA

*Teslin SP 700=二氧化硅填充的厚度为 177.8 微米的微孔高分子量聚乙烯膜。

表 B-实施例中所用底漆组合物的组分

化学说明	“商品名”/缩写	来源	地点
溶液中形成薄膜的树脂			
溶解在溶剂中的乙烯基树脂及丙烯酸类树脂	“1910 DR Toner for 3M Scotchcal 1900 Series Inks”	3M	St. Paul, MN
溶解在溶剂中的丙烯酸类树脂	“880I Toner for 3M Scotchlite 880I Process Color Series Inks”	3M	St. Paul, MN
丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯的 50 重量%固体的水溶液	“UCAR 626”	Union Carbide Corp., Dow 公司附属公司	Midland, MI
溶解在溶剂中的乙烯基树脂及丙烯酸类树脂	BW9901	3M	St. Paul, MN
硫代-氨基甲酸酯-甲硅烷醇聚合物的水分散液	SUS ¹	---	---
可辐射固化的组分			
用 HDDA 稀释至 15% 的丙烯酸聚氨酯	“CN964B-85”	Sartomer Co.	Exton, PA
四氢呋喃丙烯酸酯	THFFA	Sartomer Co.	Exton, PA
丙烯酸 2-2(乙氧基乙氧基)乙酯	EEEEA	Sartomer Co.	Exton, PA
丙烯酸异冰片酯	IBOA	Sartomer Co.	Exton, PA
添加剂			
荧光增白剂	“Uvitex OB”	Ciba Specialty Chemicals	Tarrytown NY
重量比为 1:1 的 1-羟基环己基苯基酮与二苯酮	“Irgacure 500”	Ciba Specialty Chemicals	Tarrytown NY
无定形憎水热解法二氧化硅	“CT-1110F”	Cabot Corp.	Tuscola, IL
丙烯酸酯化硅氧烷	“Tegorad 2500”	Goldschmidt Chemical Corp.	Hopewell, VA

¹SUS 根据美国专利 No. 5,929,160 的实施例 38 制备，但对组分比例以及硫代聚酯多元醇的羟基当量作出下列修改：反应物的比例为羟基当量等于 333 的硫代聚酯多元醇:PCP 0201:乙二醇:异佛尔酮二异氰酸酯(6.0 : 3.5 : 7.5 : 18.7)。

底漆组合物的丙烯酸类树脂和乙烯树脂的物理性质

商品名	化学组成	分子量(Mw) g/mol	Tg (°C)	溶解度参数(δ) (cal/cm ³) ^{1/2}
"VYHH"	VCl/VAc(86/14)	68000	72	9.6
"Acryloid A-H"	PMMA	125000	100	9.4
"Paraloid B-44"	MMA/EA	140000	60	9.8
"Paraloid B-48N"	MMA/BA	250000	50	9.3
"Paraloid B-60"	MMA/BMA	50000	75	9.2
"Paraloid B-66"	MMA/BMA	70000	50	9.0
"Paraloid B-67"	IBMA	60000	50	8.6
"Paraloid B-99N"	MMA/BMA	15000	80	9.4
"Elvacite 2008"	PMMA	37000	105	9.4
"Elvacite 2009"	PMMA	83000	87	9.4
"Elvacite 2010"	PMMA	84000	98	9.4
"Elvacite 2021"	MMA/EA 95-5	119000	100	9.3
"Elvacite 2041"	PMMA	450000	95	9.4
"Elvacite 2042"	PEMA	221000	63	9.1
"Elvacite 2044"	n-BMA	140000	15	9.0
"Elvacite 2046"	n-BMA/IBMA	165000	35	9.2

"Acryloid A-11" 从 Rohm and Haas Co. Philadelphia, PA 购得。

实施例中使用的底漆组合物

溶剂基底漆组合物 A("Primer A")是含有 15% "Paraloid B-60" 与 85% "CGS50" 的溶液。

溶剂基底漆组合物 B("Primer B")是含有 15% "Paraloid B-67" 与 85% "CGS50" 的溶液。

溶剂基底漆组合物 C("Primer C")是含有 15% "Paraloid B-44" 与 85% "CGS50" 的溶液。

溶剂基底漆组合物 D("Primer D")是含有 15% "Paraloid B-66" 与 85% "CGS50" 的溶液。

溶剂基底漆组合物 E(“Primer E”)是含有 15% “Paraloid B-99N” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 F(“Primer F”)是含有 15% “Paraloid B-48N” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 G(“Primer G”)是含有 33% “1910 DR Toner for 3M Scotchcal 1900 Series Inks” 与 67% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 H(“Primer H”)是含有 25% “880I DR Toner for 3M Scotchlite 880I Process Color Series Inks” 与 75% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 I(“Primer I”)是含有 16.6% “1910 DR Toner for 3M Scotchcal 1900 Series Inks” 与 83.4% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 J(“Primer J”)是含有 15% “Elvacite 2008” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 K(“Primer K”)是含有 15% “Elvacite 2009” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 L(“Primer L”)是含有 15% “Elvacite 2010” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 N(“Primer N”)是含有 9% “Elvacite 2041” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 O(“Primer O”)是含有 15% “Elvacite 2044” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 P(“Primer P”)是含有 15% “Elvacite 2046” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 Q(“Primer Q”)是含有 15% “Elvacite 2042” 与 85% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 R(“Primer R”)是含有 194 份 “BW9901”、6 份环己酮、50 份 DPMA 和 0.5 份 “Uvitex OB” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 S(“Primer S”)是含有 25% “Paraloid B-67” 与 75% “CGS50” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 T(“Primer T”)是含有 15% “VYHH” 与 85% “MEK” 的溶液。

溶剂基底漆组合物 U(“Primer U”)是含有 20 份 “Elvacite 2042”、40 份

MEK 和 40 份甲苯的溶液。

溶剂基底漆组合物 V(“Primer V”)是含有 99 份 Primerr U 和 1 份“CT-1110F”的溶液。

溶剂基底漆组合物 W(“Primer W”)是含有 95 份 Primerr U 和 5 份“CT-1110F”的溶液。

水基底漆组合物 X(“Primer X”)是含有 90% “UCAR 626”与 10% “SUS”的溶液。

可辐射固化的底漆组合物 Y(“Primer Y”)是含有 5 份 “CN964B-85”、5.55 份 THFFA、5.55 份 EEEA、5.55 份 IBOA、1 份 “Irgacure 500”与 0.1 份 “Tegorad 2500”的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pa(“Primer Pa”)是含有 25% “Acryloid A-11”、25%MEK、25%MIBK 和 25%甲苯的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pb(“Primer Pb”)是含有 25% “Parlroid B-44”、25%MEK、25%MIBK 和 25%甲苯的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pc(“Primer Pc”)是含有 25% “Parlroid B-48N”、25%MEK、25%MIBK 和 25%甲苯的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pd(“Primer Pd”)是含有 25% “Elvacite 2042”、25%MEK、25%MIBK 和 25%甲苯的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pe(“Primer Pe”)是含有 2 份 Primer Pa 和 1 份 Primer Pb 的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pf(“Primer Pf”)是含有 1 份 Primer Pa 和 2 份 Primer Pb 的溶液。

溶剂基底漆组合物 Pg(“Primer Pg”)是含有 50% Primer Pa 和 50% Primer Pb 的溶液。

溶剂基底漆组合物 Ph(“Primer Ph”)是含有 25% “Elvacite 2021”、25%MEK、25%MIBK 和 25%甲苯的溶液。

(注意：没有“Primer M”)

将所有的成分置于一广口瓶中，然后在一滚磨罐中使所述混合物过夜滚动，形成均匀溶液，由此制备所有底漆组合物。

使用下拉法将底漆组合物 A-Y 涂覆到各实施例所示的基材上，使用各实施

例中指定的棒来涂布大小约为 25cm×20cm 的一块基材(例如, 薄膜)。在 60℃ 炉子中将所涂布的基材干燥 10 分钟, 然后在印刷之前将其空气干燥过夜。

对于底漆组合物 Pa-Ph, 使用 100 或 150 线圆柱体的凹版涂布器对各实施例中所示的 14 英寸(35.6cm)宽的一卷基材进行涂布, 沉积形成厚度分别为 5 微米或 2.5 微米的干膜。所述涂布器以 15 英尺/分钟的速度行进, 并使用三温区烘箱来干燥所述涂层。所述炉区温度为 77℃、104℃和 132℃, 各温区长 10 英尺。

实施例中使用的油墨

在所有印刷实验中使用的油墨是“Scotchcal 3795”溶剂基黑色压电喷墨油墨, 除非另有说明, 否则它从 3M 购得。

实施例中使用的印刷方法

除了对比例 7 外, 在室温下使用 Xaar Jet XJ128-200 压电印刷头以 317×295dpi 在一 x-y 台上印刷所有的样品。使用两种类型的试验图案来评价样品。第一试验图案由实心填充的方形和圆形以及线和点组成。以 100%覆盖率印刷这一试验图案, 并用来评价图像质量。第二试验图案是以 200%覆盖率印刷的实心方块, 并用于评价吸取油墨性和油墨厚度。

试验方法

1. 附着性评价方法

附着性百分数(“附着性(%)”)是物件上测得的油墨对基材或底漆的附着性。在进行附着性测量之前, 将所述物件置于室温下至少 24 小时, 根据 ASTM D3359-95A Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, Method B 所述的步骤进行。

2. 吸取油墨性评价

使用第二试验图案来评价吸取油墨性。完成印刷后, 即将经印刷的基材垂直悬挂 5 分钟。若油墨在实心覆盖区上流动并通过印刷边缘, 则吸取油墨性评为“很差”; 若油墨向实心覆盖区底部流动, 导致印刷区底部形成变厚的油墨层, 则吸取油墨性评为“差”; 若油墨不流动或者不渗移, 则吸取油墨性评为

“良好”。

3. 图像质量评价

使用第一试验图案来评价图像质量。使用两种类型的测量方式来进行质量评价：

1) 使用 Gretag SPM-55 显像密度计(从 Gretag-MacBeth AG, Regensdorf, Switzerland 购得)测量实心方块的色密度(CD)。不使用背景扣除,并且所报告的值是三次测量的平均值。CD 的增大和实心油墨填充的增大或者提高相关。

2) 使用光学显微镜测量单独墨滴的点尺寸。6 个不同点的直径取平均得到报告值。对于实施例中使用的印刷分辨率(约 $300 \times 300 \text{ dpi}$), 理论墨滴直径应大于 2.5 dpi (120 微米), 但是不超过 2 dpi (170 微米)。但是, 对于实施例中使用的印刷方法, 当这一范围增大 20%, 能补偿缺失或者喷嘴哑火以及不均匀的墨滴大小时, 可以获得最佳的图像质量。因此, 实际上最佳的墨滴直径为 144-204 微米。

通过观察试验图案的分辨率、絮羽化和总体外观, 可以进行图像质量的评价。这些质量评价记录在“评价”这一栏内。

4. 油墨层厚度

为了测量基材上印刷油墨层的厚度, 使用共焦光学显微镜。从各实施例中切出约为 1 cm^2 大小的第二试验图案部分(实心方块), 其中约一半的样品是实心方块试验图案, 而另一半是没有印刷的。然后, 用一手钳中的剃刀刀片横截该部分, 使各横截面具有印刷和未印刷区域之间的界面部分。当把各样品移动经过焦点时, 拍摄一系列 20 个共焦反射亮区(CRB)图像。然后, 通过使用最大强度算法, 这些图像用来产生放大的会聚图像。使用具有 $50\times/0.9$ 物镜的 Leica TCS 4D Confocal 来获得图像。在各图像上记录视野(FOV)。对干燥底漆涂层拍摄高放大部率图像(50×50 或 30×30 微米), 从而测出各样品油墨层的厚度。

在各实施例中, 实施例数字之后的字母标识(A、B 等)是指所用的底漆。举例说明各种底漆组合物。实施例 1-20 在各种薄膜上使用溶剂基底漆, 该溶剂基底漆包含丙烯酸类树脂、丙烯酸类树脂混合物、或者乙烯树脂。实施例 21 使用水基底漆, 而在实施例 22 中, 使用 100%固体的可辐射固化的底漆。

对比例 1 和实施例 1U

使用 Meyer 棒 No.6 通过下拉方法涂覆底漆 U。如上所述，将对比例 1(未上底漆的)和实施例 1U 喷墨印刷到未上底漆的和上了底漆的 Panaflex 930 上。对比例 1 的黑色色密度为 1.9，而实施例 1U 的为 2.1。两种试验图案均进行日/夜色平衡评价。当使用背光照明通过彩色盒观察时，对比例 1 呈现微灰色，并呈褪色的低光泽，而上了底漆的薄膜(实施例 1U)在相同条件下观察时具有更高的光泽和更大的黑色色密度。当使用或不使用，实施例 1U 的视觉色密度没有改变，指示着良好的日/夜色平衡。

共焦显微镜图像表明，溶解在油墨层中的底漆 U 的实际油墨层厚度为 1.8-2.6 微米，而 100%油墨覆盖率的理论油墨层厚度为 1 微米。

因此，这一实施例说明，选择溶于油墨的底漆会导致着色层厚度增大，这会导致在背光照明条件下的色密度增大。

对比例 2a 和实施例 1b-2h

如上所述，将所示的底漆凹版涂布到 VS008 薄膜上，产生干燥底漆涂层的厚度约为 2.5 微米。如上所述，喷墨印刷各样品。所述图像质量和吸取油墨性如下：

上了底漆的 VS0008 薄膜

例子	使用的底漆	墨点大小 (微米)	吸 墨 等级	评价
对比例 2a	Pa	209	很差	太易流动，图像质量差
对比例 2h	Ph	208	很差	太易流动，图像质量差
实施例 2b	Pb	174	良好	图像质量优良
实施例 2c	Pc	159	良好	分辨率良好，有些带状效应
实施例 2d	Pd	193	良好	图像质量和分辨率良好
实施例 2e	Fe	205	良好	图像质量、彩色密度和分辨率良好
实施例 2f	Pf	194	良好	图像质量、彩色密度和分辨率良好
实施例 2g	Pg	197	良好	图像质量、彩色密度和分辨率良好

如上所述，实施例 2b、2c、2d、2g 和 2h 用共焦显微镜进行了观察，并发

现由于油墨组合物中底漆原料聚合物的溶解度，导致油墨层厚度增大。如上述所说明的，实施例 2c 的共焦显微图列于图 2 中。

底漆 Pa 包含“Acryloid A-11”，而底漆 Ph 包含“Elvacite 2021”，两者的 T_g 均为 100℃。这些成分各自的吸取油墨性差，且图像质量也差，因此，由于其高玻璃化转变温度，它在 VS0008 薄膜上不是良好的底漆。另一方面，如在底漆 Pe、Pf 和 Pg 中，将“Acryloid A11”和“Paraloid B-44”混合，可以获得优良的图像质量、吸取油墨性和分辨率，这是由于所述混合物的 T_g 在优选的范围内，且溶解度参数和 Mw 也在所述优选的范围内。“Elvacite 2021”和“Paraloid B-44”的混合物也具有类似的效果。

对比例 3h 和实施例 3b、3e 和 3f

如上所述，将所示底漆凹版涂布到 3555 薄膜上，使干燥底漆涂层厚度为 2.5 微米。如上所述喷墨印刷对比例 3h 和实施例 3b、3e 和 3f。所述图像质量和吸取油墨性如下：

上了底漆的 3555 薄膜

例子	使用的底漆	墨点大小 (微米)	吸墨等级	评价
对比例 3h	Ph	215	很差	太易流动，图像质量差
实施例 3b	Pb	151	良好	图像质量和分辨率良好
实施例 3e	Pe	159	良好	图像质量和分辨率良好
实施例 3f	Pf	193	良好	图像质量和分辨率良好

底漆 Ph 包含“Elvacite 2021”，具有 100℃的高玻璃化转变温度，在 3555 薄膜上并不能提供良好的图像质量。但是，在底漆组合物 Pb、Pe 和 Pf 的情况下，包含其 T_g、溶解度参数和 Mw 在优选范围内的原料聚合物的底漆组合物呈现出良好的图像质量。

对比例 4

使用 Meyer 棒 No. 3、6 和 16 通过下拉方法将底漆 L 涂覆到 180-10 薄膜上，形成所示干厚。图像质量和吸取油墨性如下：

用底漆 L 上底漆的 180-10

底漆 L 厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	很差	221	图像和分辨率差
1.0 微米	差	250	图像和分辨率差
2.7 微米	良好	225	图像和分辨率差

底漆 L 在 180-10 乙烯薄膜上形成的图像质量差，这是因为它包含“Elvacite 2010” (T_g 高(98℃)的聚合物)。以相同方式评价底漆 J，并且由于包含“Elvacite 2008” (另一种 T_g(105℃)太高的聚合物)，其图像质量也差。

对比例 5

除了使用底漆 0 外，以和实施例 4 相同的方式制备对比例 5。图像质量和吸取油墨性如下：

用底漆 0 上底漆的 180-10

底漆 0 厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	良好	121	粘结缺陷，彩色密度低
1.0 微米	良好	123	粘结缺陷，彩色密度低
2.7 微米	良好	128	粘结缺陷，彩色密度低

由于它包含“Elvacite 2044” (一种 T_g(15℃)低的原料聚合物，低于优选的范围)，在 180-10 乙烯薄膜上，底漆 0 不能提供良好的图像质量。

对比例 6

除了使用底漆 N 外，以和实施例 4 相同的方式制备对比例 6。图像质量和吸取油墨性如下：

用底漆 N 上底漆的 180-10

底漆 N 厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	差	187	分辨率差
1.0 微米	差	194	分辨率差
2.3 微米	很差	172	分辨率差, 图像差

由于它包含“Elvacite 2041”(Mw=450000g/mol, 其 Mw 大于优选范围), 在乙烯薄膜上, 底漆 N 不能提供良好的图像质量。

对比例 7

如上所述, 将底漆 Pb 凹版涂布到 3555 薄膜上, 形成约 5 微米的干燥涂层厚度。使用从 Encad Co., San Diego, CA 购得的 Novajet 4 印刷机施涂水基油墨。以 100%、200%和 300%油墨沉积率印刷所述有许多圆形的试验图案。所得图像很差, 墨滴上的表面上滚动。吸取油墨性很差, 且图像容易被抹掉。

由于底漆原料聚合物和油墨液体组分之间溶解度参数存在巨大差异, 所以所述底漆不能和水基油墨一起使用。所用水基油墨主要由水和也许低浓度的乙二醇组成。由于所述油墨的实际组成未知, 所述油墨的溶解度参数不能精确的计算。但是, 可以假设约等于水, 其溶解度参数为 $23.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 由于油墨组合物中存在低浓度的乙二醇, 它仅仅会稍微降低溶解度参数。因此, 底漆/水的溶解度参数的差异约为 $13.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 在所述优选范围之外。

对比例 8 和实施例 8A-8F

使用 Meyer 棒 No. 6 和 12 通过下拉方法涂覆底漆, 形成各自为 1 微米和 2 微米的干燥底漆层厚度。如上所述, 将对比例 8 和实施例 1A-8F 喷墨印刷到上了底漆的 3540C 薄膜上。所述图像质量和吸取油墨性如下:

上了底漆的 3540C 薄膜和未上底漆的 3540C 薄膜

例子	底漆干厚	墨点大小	吸墨等级	评价
对比例 8	没有底漆	133 微米	很差	彩色密度低
实施例 8A	1 微米	185 微米	很差	彩色密度提高
	2 微米	185 微米	良好	图像质量良好
实施例 8b	1 微米	200 微米	差	彩色密度提高
	2 微米	191 微米	良好	图像质量良好
实施例 8C	1 微米	158 微米	差	彩色密度提高
	2 微米	169 微米	良好	图像质量良好
实施例 8D	1 微米	181 微米	差	彩色密度提高
	2 微米	178 微米	良好	图像质量良好
实施例 8E	1 微米	170 微米	良好	彩色密度良好， 存在缺陷和掺移
实施例 8F	1 微米	156 微米	良好	分辨率和密度优良
	2 微米	172 微米	良好	分辨率和密度优良

相比未上底漆的 3540C，所用了底漆的薄膜，其墨点增大和色密度均提高了。而且，当涂层更厚时，所有的底漆均显示良好的吸取油墨性。底漆 E 包含“Paraloid B-99N”，分子量为 15000g/mol，低于优选的范围，它不能提供良好的图像质量。

对比例 9 和 10，实施例 9F 和 10F

使用 Meyer 棒 No. 6，如实施例 8 所述制备对比例 9 和 10(未上底漆)，以及实施例 9F 和 10F。所述图像质量和吸取油墨性如下：

上了底漆的 3540C 薄膜和未上底漆的 3540C 薄膜

例子	基材	吸墨等级 对比/未上底漆	吸墨等级 底漆 F
对比例 9 和 9F	HI	很差	良好
对比例 10 和 10F	DG	很差	良好

这些实施例证明，用薄的底漆层涂布逆反射基材可以显著提高吸取油墨性。所述干燥涂层粗测约为 1 微米，而在 200%油墨覆盖率时，印刷的油墨层在蒸发掉基材上的溶剂之前为 20 微米厚。令人惊奇的是，1 微米涂层可以支承 20 微米后的油墨层。可以推测，将底漆溶解在油墨中会大大提高油墨的粘度，防止油墨从薄膜上脱落。

对比例 11 和实施例 11G

使用作为基材的 SP 700 薄膜和 Meyer 棒 No.6，如实施例 8 所述制备对比例 11(未上底漆)和实施例 11G。在各基材上印刷第一试验图案。结果如下：

用底漆 G 上了底漆的基材 SP700

例子	黑色色密度	墨点大小(微米)
对比例 11	1.29	116
实施例 11G	1.51	235

所述数据表明，相比上了底漆的 SP700 上的印刷图像，所述涂布底漆 G 的 SP700 上的印刷图像的色密度和墨点大小均明显增大。

对比例 12 以及实施例 12H 和 12I

2033 基材不上底漆，或用底漆 H 涂布，或用底漆 I 涂布。使用一手持喷雾器手动喷涂底漆溶液，由此制备所述上了底漆的基材。在干燥之后，将上了底漆的 2033 基材称重，其涂层重量约为 0.0039g/cm²。未上底漆的 2033 上的印刷图像，其分辨率差，油墨沿基材纤维进行了毛细渗透，导致了文字不可读，且线条不清晰。另一方面，涂有底漆 H 或底漆 I 的基材上的印刷图像，其图像鲜明度、线分辨率和文字可读性均显著提高。测量所述黑色色密度。在未上底漆的薄膜上，为 0.89，在实施例 12H 和 12I 上分别为 0.97 和 0.93，证明所述改进是由于存在底漆的缘故。

实施例 13

除了使用底漆 K 外，以和实施例 4 相同的方式制备实施例 13。结果如下：
用底漆 K 上底漆的 180-10

底漆 K 的厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	良好	207	分辨率优良, 图像良好
1.0 微米	良好	193	分辨率优良, 图像良好
2.7 微米	良好	180	分辨率优良, 图像良好

实施例 14

除了使用底漆 P 外, 以和实施例 4 相同的方式制备实施例 14。结果如下:

用底漆 P 上底漆的 180-10

底漆 P 的厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	良好	171	分辨率良好, 有些粘
1.0 微米	良好	165	分辨率良好, 有些粘
2.7 微米	良好	166	分辨率良好, 有些粘

实施例 15

除了使用底漆 Q 外, 以和实施例 4 相同的方式制备实施例 15。结果如下:

用底漆 Q 上底漆的 180-10

底漆 Q 的厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	良好	172	分辨率良好, 图像良好
1.0 微米	良好	168	分辨率良好, 图像良好
2.7 微米	良好	181	分辨率良好, 图像良好

实施例 16

除了使用底漆 S 外, 以和实施例 4 相同的方式制备实施例 16。结果如下:

用底漆 S 上底漆的基材 180-10

底漆 T 的厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
1.1 微米	良好	211	分辨率优良, 图像良好
2.9 微米	良好	209	分辨率优良, 图像良好

实施例 17

除了使用底漆 T 外，以和实施例 4 相同的方式制备实施例 17。结果如下：

用底漆 T 上底漆的 180-10

底漆 T 的厚度	吸墨等级	墨点大小(微米)	评价
0.5 微米	良好	157	分辨率良好，有些粘
1.0 微米	良好	194	分辨率良好，图像良好
2.7 微米	良好	190	分辨率良好，图像良好

在实施例 13-17 中，所述底漆包含 T_g、M_w 和溶解度参数均在所需范围内的原料聚合物，因此所述底漆组合物提供良好的图像质量和良好的吸取油墨性。

实施例 18

使用 Meyer 棒 no. 20 在聚酯基薄膜上涂布底漆 R。用“Scotchcal 3795”(黑色)、“Scotchcal 3796”(青色)、“Scotchcal 3792”(黄色)和“Scotchcal 3791”(洋红色)(所有都从 3M 购得)以 100%油墨覆盖率印刷所述实心方块图案。

所有四种油墨在未上底漆的聚酯基薄膜上附着性为 0%。所有四种油墨在具有底漆 R 的聚酯基薄膜上的附着性为 100%，且图像质量良好，具有高光泽图像和鲜明边缘。

对比例 19 以及实施例 19b 和 19c

将底漆 Pb 凹版涂布到 3540C 薄膜上，由此制备对比例 19(未上底漆)以及实施例 19b 和 19c，形成涂层的干燥厚度约为 2.5cm。如下所述评价图像质量和吸取油墨性。

未上底漆的 3540C 薄膜和上了底漆的 3540C 薄膜

例子	使用的底漆	墨点大小(微米)	吸墨等级	评价
对比例 19	没有	132	很差	彩色密度低, 图像质量差
实施例 19b	Pb	171	良好	图像质量和分辨率良好, 彩色密度提高
实施例 19c	Pc	158	良好	图像质量和分辨率优良, 彩色密度优良

这又一次说明, 底漆组合物包含 Tg、Mw 和溶解度参数在所需范围内的原料聚合物的实施例呈现良好的吸取油墨性和改进的图像质量。

对比例 20 和实施例 20U、20V 和 20W

使用 Meyer 棒 No. 6, 将所示底漆涂布到 3540C 薄膜上来制备对比例 20(未上底漆)和实施例 20U、20V 和 20W。结果如下:

未上底漆的 3540C 薄膜和上了底漆的 3540C 薄膜

例子	CD	墨点大小(微米)	吸墨等级
对比例 19	1.41	134	很差
实施例 20U	1.98	177	良好
实施例 20V	2.21	199	良好
实施例 20W	2.28	200	良好

用“Elvacite 2042”上了底漆的 3540C 显著提高了吸取油墨性, 墨点增大和色密度。但是, 将热解法二氧化硅颗粒加入底漆 U 中所成的底漆 V 和 W, 可以进一步提高墨点增大, 并提高色密度, 且不会影响良好的吸取油墨性。

对比例 21 和实施例 21X

使用 Meyer 棒 No. 6, 将所示底漆 X 涂布到聚酯基薄膜上来制备对比例 21(未上底漆)和实施例 21X。结果如下:

用底漆 X 上了底漆的聚酯基薄膜

例子	吸墨等级	油墨附着性
对比例 21	很差	0%
21X	良好	100%

所述数据显示用底漆 X 上底漆可以显著提高油墨的附着性以及聚酯基薄膜上油墨的附着性。发现，优选采用交联组分 SUS，能获得底漆对这种基材的附着性。

实施例 22

使用 Meyer 棒 No.6，将底漆 Y 涂布到聚酯基薄膜上来制备实施例 22。然后，使用 Fusion Systems UV Processor(从 Fusion Systems Inc. Gaithersburg, MD 购得)固化所述底漆。辐照剂量为 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。吸取油墨性良好，具有良好的图像质量和分辨率。油墨对底漆的附着性为 100%。

虽然实施例 21 和 22 使用具有所需溶解度参数、分子量和 T_g 的原料聚合物，这些实施例并不是优选的，这是因为它们可能不溶于油墨的溶剂中。因此，这两种实施例不能提高油墨层的厚度。

实施例 23

使用 Meyer 棒 No.26 将 Acryloid A11 在 MEK/DIBK/甲苯的 1/1/1 混合物中的 10% 固体溶液涂布到 180-10 薄膜上，形成阻挡层。在 66°C 烘箱中干燥所述涂层 30 分钟，制得厚 6 微米的干燥涂层。

以上述的方式使用各种溶剂测试所述阻挡层的溶剂吸收。结果如下：

溶剂	暴露在 2×2 英寸区域上 5 分钟后吸收的克数	
	未涂布阻挡层的 180-10 薄膜 (对照) 物	涂布了阻挡层的 180-10 薄膜
二(丙二醇)甲基醚乙酸酯	0.03444	0.0001
乙酸 2-丁氧基乙酯	0.0627	0.0001
丙二醇单甲基醚乙酸酯	0.1112	0.0058
2-丙酸乙氧基乙酯	0.0968	0.0095

对于各试验的溶剂来说，当暴露在所示溶剂中 5 分钟之后，样品增重小于 0.01g，表明这种材料适于用作阻挡层。

在另一实验中，使用 Meyer 棒 No.16 将相同的“Acryloid A11”的 10%固体溶液涂布到 180-10 薄膜上，并在 67℃下干燥 2 分钟，提供厚度约为 4 微米的干燥薄膜。

将包含 9/1 重量比的 Acryloid A11 和 VYHH 混合物的底漆层以 10%固体的浓度溶解在 MEK/DIBK/甲苯的 1/1/1 混合物中。将所述溶液涂布到阻挡层上，并在 67℃下干燥 15 分钟，提供厚度为 3 微米的底漆层。

如上所述，喷墨印刷所述涂布的基材。图像质量和吸取油墨性如下：

例子	墨点大小(微米)	吸墨等级	评价
23	182	良好	分辨率良好，图像质量良好

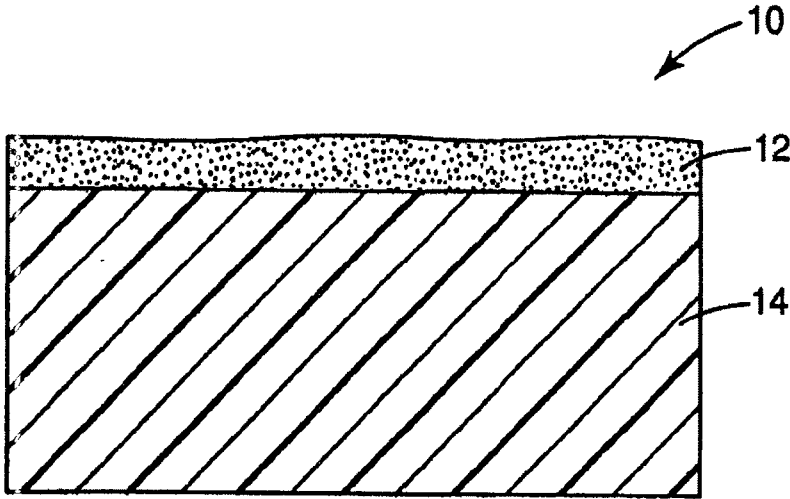


图 1

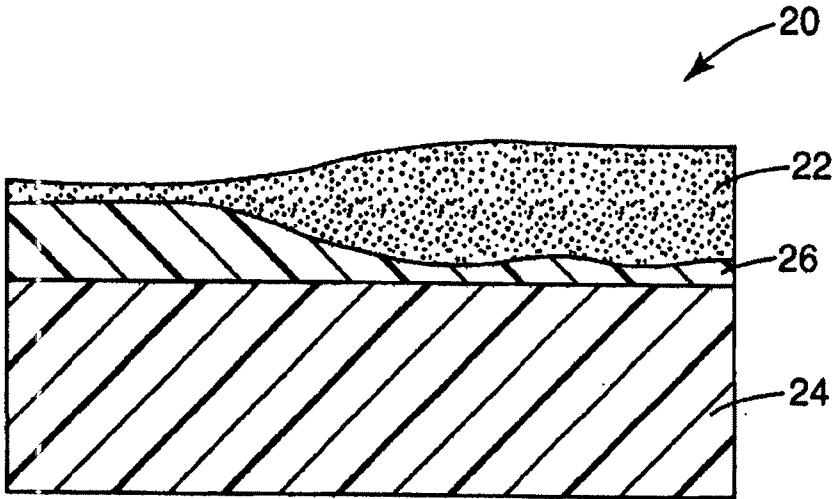


图 2