

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61F 13/15
A61L 15/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99801631.4

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286609A

[22] 申请日 1999.8.3 [21] 申请号 99801631.4
[30] 优先权
[32] 1998.8.7 [33] US [31] 09/130,615
[86] 国际申请 PCT/US99/17661 1999.8.3
[87] 国际公布 WO00/07426 英 2000.2.17
[85] 进入国家阶段日期 2000.5.19
[71] 申请人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州辛辛那提
[72] 发明人 詹姆斯·R·麦克法兰
阿尔曼·埃布拉希姆波尔
尼古拉斯·J·尼辛

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 31 页 附图页数 11 页

[54] 发明名称 在具有耐擦墨性的一次性卫生纸产品上
的高颜色密度印刷
[57] 摘要
(无)

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

权 利 要 求 书

1. 一种一次性卫生纸制品, 包括:

含纤维素的纤维状片材, 具有第一外表面、与其相对的第二外表面、
5 以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的油墨, 所述油墨的主原色为黑色, 所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数, 其特征在于, 所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$, 其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$, 且 $y(x) \leq 3$, 其中 $0.5 \leq x < 0.8$, 优选其中所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq 73.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$, 其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$, 且 $y(x) \leq 2$, 其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

2. 一种一次性卫生纸制品, 包括:

含纤维素的纤维状片材, 具有第一外表面、与其相对的第二外表面、
以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的油墨, 所述油墨的主原色为青色, 所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数, 其特征在于,
15 所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq -593.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4$, 其中 $0.7 \leq x \leq 1.50$, 优选其中所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq -595.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4$, 其中 $0.7 \leq x \leq 1.50$ 。

3. 一种一次性卫生纸制品, 包括:

含纤维素的纤维状片材, 具有第一外表面、与其相对的第二外表面、
20 以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的油墨, 所述油墨的主原色为品红色, 所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数, 其特征在于, 所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq -1549.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6$, 其中 $0.5 \leq x \leq 1.2$, 且 $y(x) \leq 22$, 其中 $1.2 \leq x \leq 1.4$, 优选其中所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq -1551.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6$, 其中 $0.7 \leq x \leq 1.2$, 且 $y(x) \leq 16$,
25 其中 $1.2 \leq x \leq 1.4$ 。

4. 一种一次性卫生纸制品, 包括:

含纤维素的纤维状片材, 具有第一外表面、与其相对的第二外表面、
以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的油墨, 所
30 述油墨的主原色为黄色, 所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数, 其特征在于, 所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定: $y(x) \leq -2103.34 + 10184.4x - 18237x^2 + 14346x^3 -$

$4175.14x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.0$ ，且 $y(x) \leq 4$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.7$ ，优选其中所述油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -2105.34 + 10184.4x - 18237x^2 + 14346x^3 - 4175.14x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.0$ ，且 $y(x) \leq 14$ ，其中 $1.0 \leq x < 1.2$ ，且 $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.7$ 。

5 5. 一种一次性卫生纸制品，包括：

含纤维素的纤维状片材，具有第一外表面、与其相对的第二外表面、以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的三色版油墨，所述三色版油墨的主原色为黑色，所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数，其特征在于，所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 3$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ ，优选其中所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 74.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

6. 一种一次性卫生纸制品，包括：

15 含纤维素的纤维状片材，具有第一外表面、与其相对的第二外表面、以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的三色版油墨，所述三色版油墨的主原色为青色，所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数，其特征在于，所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 57.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.5$ ，优选其中所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 55.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

7. 一种一次性卫生纸制品，包括：

25 含纤维素的纤维状片材，具有第一外表面、与其相对的第二外表面、以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的三色版油墨，所述三色版油墨的主原色为品红色，所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数，其特征在于，所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -50.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.4$ ，优选其中所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -52.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.4$ 。

30 8. 一种一次性卫生纸制品，包括：

含纤维素的纤维状片材，具有第一外表面、与其相对的第二外表面、

以及放置在所述第一外表面和所述第二外表面中至少一表面上的三色版油墨，所述三色版油墨的主原色为黄色，所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是颜色密度的函数，其特征在于，所述 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 90.549 - 332.78x + 422.27x^2 - 158.5x^3$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.3$ ，优选其中所述三色版油墨的 $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 86.549 - 332.78x + 422.27x^2 - 158.5x^3$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 。

9. 权利要求 1-8 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨包含一种粘合剂，选自丙烯酸系乳液聚合物、聚氨酯分散体、乙烯-醋酸乙烯酯乳液、和苯乙烯-丁二烯胶乳乳液。

10. 权利要求 1-9 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述粘合剂是一种分子量至少约 500000 的成膜聚合物。

11. 权利要求 1-10 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述粘合剂的 T_g 低于约 100°C 。

12. 权利要求 1-11 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述粘合剂是非羧化的。

13. 权利要求 1-12 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述粘合剂是交联的。

14. 权利要求 1-13 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨的粘合剂固体物质与颜料固体物质的比率为约 0.10:1-3:1。

15. 权利要求 1-14 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨所形成的膜在蒸馏去离子水中的溶解度不超过约 85 毫克溶解油墨颜料/克干燥油墨膜。

16. 权利要求 1-15 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨所形成的膜在溶剂化碱性溶液中的溶解度不超过约 85 毫克溶解油墨颜料/克干燥油墨膜。

17. 权利要求 1-16 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨包含约 3-20 % 的甘油。

18. 权利要求 1-17 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨包含基于总油墨组合物固体物质重量百分数的约 0.5-10 % 的蜡。

19. 权利要求 1-18 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨所形成的油墨膜在 50 % 应变时测得的油墨膜韧度至少约 0.01MPa，优选其中所

述油墨在 50 % 应变时测得的油墨膜韧度至少约 0.05MPa。

20. 权利要求 1-19 中任一项的一次性卫生纸制品，其中所述油墨膜的最大应变至少约 0.3，优选其中所述油墨膜的最大应变至少约 1。

说明书

在具有耐擦墨性的一次性卫生纸 产品上的高颜色密度印刷

5

本发明的领域

本发明涉及一种具有改进的耐擦墨性的一次性卫生纸产品。还公开了一种在提高耐擦墨性的同时具有高颜色密度印刷特性的一次性卫生纸产品。

10

本发明的背景

利用颜料基油墨组合物将图像作用到纸制品上是本领域熟知的。以往在用颜料基油墨组合物印刷一次性卫生纸产品时所遇到的一个难题是，纸表面上的油墨往往在纸暴露于液体时被擦去。如果用较高颜色密度的油墨印刷这些一次性卫生纸产品，该问题甚至更为严重。

15

随着印刷过的一次性卫生纸产品暴露于自来水之类的液体，油墨越容易被擦去。此外，如果将印有油墨的一次性卫生纸产品暴露于包含溶剂化碱性液体的常见家用清洁用品或含酸的清洁液体，相对将纸巾仅暴露于自来水时更易擦墨。

20

美国专利 3642502(1972 年 2 月 15 日授予 Schneider)提出了一种用于在纸产品上印刷的包含着色材料、聚酰胺、表氯醇、滑石、和溶剂的防渗油墨组合物。

该文献既没有涉及具有高颜色密度图像的一次性卫生纸制品，也没有涉及由含水基颜料的油墨组合物得到的具有耐擦墨性的图像。

25

本发明的有益效果是能够提供一种具有高颜色密度图像并具有耐擦墨性的一次性卫生纸制品。本发明的另一有益效果是能够提供一种具有高颜色密度图像而且在暴露于宽 pH 值范围内各种各样液体时具有耐擦墨性的一次性卫生纸制品，这些液体包括(但不限于)水和常见家用清洁剂如碱基、溶剂基、表面活性剂基、和酸基清洁剂。本发明的再一有益效果是能够提供一种无需在油墨上加入单独的防护涂层就具有耐擦墨性的一次性卫生纸制品。

30

发明概述

本发明涉及一种包括含纤维素的纤维状片材的一次性卫生纸制品。该纤维状片材具有第一外表面和与第一外表面相对的第二外表面。油墨则位于至少一表面上。该油墨的 $\Sigma\Delta E$ 是该油墨的颜色密度的函数。对于主原色为黑色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 3$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为黑色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq 73.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为黑色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 3$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。对于主原色为黑色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq 74.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，且 $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为青色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -593.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.50$ 。对于主原色为青色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq -595.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.50$ 。

对于主原色为青色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 57.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。对于主原色为青色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq 55.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

对于主原色为品红色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -1549.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.2$ ，且 $y(x) \leq 22$ ，其中 $1.2 \leq x \leq 1.4$ 。对于主原色为品红色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq -1551.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.2$ ，且 $y(x) \leq 16$ ，其中 $1.2 \leq x \leq 1.4$ 。

对于主原色为品红色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq -50.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.4$ 。对于主原色为品红色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq -52.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4$ ，其中 $0.5 \leq x \leq 1.4$ 。

对于主原色为黄色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq$



$2103.34+10184.4x-18237x^2+14346x^3-4175.14x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.0$ ，且 $y(x) \leq 4$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.7$ 。对于主原色为黄色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq -2105.34+10184.4x-18237x^2+14346x^3-4175.14x^4$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.0$ ，且 $y(x) \leq 14$ ，其中 $1.0 \leq x < 1.2$ ，且 $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.7$ 。

- 5 对于主原色为黄色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式确定： $y(x) \leq 90.549-332.78x+422.27x^2-158.5x^3$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 。对于主原色为黄色的三色版油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式确定： $y(x) \leq 86.549-332.78x+422.27x^2-158.5x^3$ ，其中 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 。

- 10 用于本发明油墨组合物的粘合剂包括：丙烯酸系乳液聚合物、聚氨酯分散体、乙烯醋酸乙烯酯乳液、和苯乙烯丁二烯胶乳乳液。这些粘合剂是分子量至少约 500000 且 T_g 低于约 100°C 的成膜聚合物。这些粘合剂最好交联。这些粘合剂最好还是非羧化的。

- 15 在用于本发明的油墨中，粘合剂固体物质与颜料固体物质的比率通常为约 0.10:1-3:1。由本发明油墨组合物形成的油墨膜在蒸馏去离子水或在溶剂化碱性溶液中的溶解度不超过每克干燥油墨膜，约 85 毫克的溶解油墨颜料。该油墨膜的韧度(在 50 % 应变下测定)通常至少约 0.01MPa，且最大应变至少约 0.3。

本发明的油墨组合物可包含甘油。它们还可包含蜡。

附图的简要描述

- 20 图 1 是用于得到擦墨数据的擦墨测试仪的前透视图。
图 2 是图 1 擦墨测试仪的后部件分解透视图。
图 2A 是图 1 的金属花键、花键压痕和橡胶底的底视图。
图 3 是图 1 擦墨测试仪的顶视设计图。
图 3A 是图 3 纸样品在一个完整周期中的顶视设计图。
25 图 4 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以黑色为主原色的油墨。
图 5 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以青色为主原色的油墨。
图 6 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以品红色为主原色的油墨。
30 图 7 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有

以黄色为主原色的油墨。

图 8 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以黑色为主原色的三色版油墨。

5 图 9 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以青色为主原色的三色版油墨。

图 10 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以品红色为主原色的三色版油墨。

图 11 是将 $\Sigma\Delta E$ 作为基材颜色密度的函数所作的示意图，所述基材印有以黄色为主原色的三色版油墨。

10 本发明的详细描述

为了提高一次性卫生纸制品的美学特性，最好使用在作用到一次性卫生纸制品时产生鲜艳的高颜色密度的颜料基油墨。本文所用的“颜色密度”可由以下等式定义：

$$D=\log_{10}I/R$$

15 其中 I 是指入射光的强度， R 是指反射光的强度。

一种产生彩色图像的方法要求将颜料基油墨组合物施用到纸的表面上。但随着颜色密度的增加，该纸往往容易被擦墨。

20 本文所用的“擦去”是指颜色由印刷基材的表面转移到另一表面。“擦去”由两部分组成，即渗出和磨擦。渗出是指颜色在基材暴露于液体时由基材渗出的倾向。磨擦是指通过从基材表面上机械磨损油墨而将油墨将该油墨从该基材上去除的能力。

25 本发明涉及一种一次性卫生纸制品，包括含纤维素的纤维状片材和施用其上的油墨组合物。该油墨组合物的各组分可作为混合物或顺序施用到该纤维状片材上。本发明的纸制品无需将单独的防护涂层施用到该纤维状片材就可提高耐擦墨性。

30 该纤维状片材优选一种一次性卫生纸制品，如定量约 8-50 磅/3000 英尺²的薄页纸。本发明的纤维状片材具有第一外表面和第二外表面，其中所述第二外表面与第一外表面相对放置。将油墨施用到第一和第二外表面的至少一表面。本发明的纤维状片材可按照以下的普通转让美国专利制造：1980 年 3 月 4 日授予 Trokhan 的美国专利 4191609； 1981 年 11 月 17 日授予 Carstens 的美国专利 4300981； 1980 年 3 月 4 日授予 Trokhan 的美国专

利 4191609； 1985 年 4 月 30 日授予 Johnson 等人的美国专利 4514345；
1985 年 7 月 9 日授予 Trokhan 等人的美国专利 4528239； 1987 年 1 月 20
日授予 Trokhan 的美国专利 4637859； 1993 年 9 月 14 日授予 Trokhan 等人
的美国专利 5245025； 1994 年 1 月 4 日授予 Trokhan 的美国专利 5275700；
5 1994 年 1 月 12 日授予 Rasch 等人的美国专利 5328565； 1994 年 8 月 2 日
授予 Trokhan 等人的美国专利 5334289； 1995 年 11 月 15 日授予 Smurkowski
等人的美国专利 5364504； 1996 年 6 月 18 日授予 Trokhan 的美国专利
5527428； 1996 年 9 月 17 日授予 Trokhan 的美国专利 5556509； 1997 年 3
月 13 日授予 Ayers 等人的美国专利 5628876； 1997 年 3 月 13 日授予 Trokhan
10 等人的美国专利 5629052； 和 1997 年 6 月 10 日授予 Ampulski 等人的美国
专利 5637194， 为了说明如何制造适用于本发明的纤维状片材， 在此将其
作为参考并入本发明。

该纤维状片材还可按照美国专利 5411636(1995 年 3 月 2 日授予 Hermans
等人)和 EP677612(1995 年 10 月 18 日以 Wendt 等人的名义出版)制造。

15 本发明的纤维状片材可空气干燥或常规干燥。视需要， 它可通过皱纹
化或通过湿微收缩而缩短。皱纹化和湿微收缩法公开于普通转让的美国专
利 4440597(1984 年 4 月 3 日授予 Wells 等人)和 4191756(1980 年 3 月 4 日授
予 Sawdai)， 在此将其作为参考并入本发明。

20 尽管本发明的主要用途涉及纸巾， 但这些油墨也适用于其它的一次性
卫生纸制品， 包括(但不限于)： 面巾纸、 浴巾纸、 餐巾纸、 擦揩纸和棉签。
该纤维状片材可由纤维素材料、 非纤维素材料或其混合形式制成。

本发明的油墨组合物是能够以预定图案施用到纤维状片材上的任何液
体组合物。

25 本发明油墨组合物的组分可包括(但不限于)： 载体如溶剂或水； 着色剂
如颜料； 粘合剂； 和其它组分， 包括(但不限于)蜡、 交联剂、 pH 值控制剂、
粘度调节剂、 消泡剂、 印刷机卫生控制剂、 防腐剂和腐蚀控制剂。

30 本文所用的“油墨”是指施用到纤维状片材上而且即便油墨组分挥发
也可在其上保持可见图案的任何液体组合物或其组分。油墨组合物的组分
可顺序或作为混合物施用到纤维状片材上。“预定图案”或“图像”是指油
墨在纤维状片材上的任何排列或施用形式， 包括所有的图案组合形式， 从
小的单个点至完全涂覆基材的整个表面。本文所用的“载体”是指油墨组
合物的液体组分， 用于将油墨组合物传送到纤维状片材的表面上。本文所

用的“颜料”是指以细分分散态使用的不溶性着色物质，赋予油墨以颜色。本文所用的“粘合剂”是指油墨组合物的粘合剂组分。

本发明的合适油墨组合物包括(但不限于)在室温(即, 温度约 20 °C)下呈液体形式的那些油墨组合物。油墨组合物优选采用水作为载体并采用颜料作为着色剂。

尽管本文所述和使用的颜料都是有机颜料，尤其是二芳基黄 14、红宝石品红 238、酞菁蓝 15:3、和炭黑 7，但应该理解，本发明的油墨组合物可延伸包括无机颜料和其它有机颜料。较小的颜料粒径相对较大的颜料粒径而优选。本发明的颜料的粒径优选小于 5 微米，更优选小于 1 微米，甚至更优选小于 0.5 微米。

该油墨需要粘合剂以粘附到纤维状片材的表面上。一般来说，油墨组合物的耐擦墨性随着油墨在纤维状片材表面上的粘附性增加而提高。与包含非成膜粘合剂的油墨相比，包含由成膜聚合物组成的粘合剂的油墨组合物往往可提高油墨与纤维状片材表面的粘附性。成膜聚合物往往在其玻璃化转变温度之上的某个温度下成膜。本文所用的“成膜”是指一种在该材料 T_g 之上形成韧性连续膜的材料。本文所用的“韧度”是指材料在受到拉伸应力时，对其吸收能的量的一种度量。由该材料拉伸应力-应变曲线下的面积表示的韧度可通过以下等式确定：

$$T = \int_0^{0.5} \sigma d\varepsilon$$

其中 T 表示本文所述测试条件下的韧度，σ 表示应力，ε 表示应变。应变 ε 定义为：

$$\varepsilon = [(\text{拉伸膜的长度} - \text{拉伸前的膜长度}) / \text{拉伸前的膜长度}]。$$

本文所用的“韧度”在应变 0.5 时计算。根据以上等式，在 50 % 应变时测定的韧度表示，该韧度是在已将膜拉伸至其原长度 1.5 倍时计算的。适用于本发明粘合剂是分子量至少约 200000，优选至少约 1000000 且玻璃化转变温度(T_g)低于约 100 °C，优选低于约 30 °C，更优选低于约 0 °C 的成膜聚合物。该粘合剂优选非离子或阴离子的，优选表面活性剂加以稳定。可用作本发明油墨组合物的粘合剂的成膜聚合物包括：优选丙烯酸系乳液聚合物，更优选聚氨酯分散体和乙烯醋酸乙烯酯乳液，最优选苯乙烯丁二烯胶乳乳液。

最优选的苯乙烯丁二烯胶乳乳液是一种非羧化的成膜聚合物，其 T_g 约 -20 °C，固体含量为约 45-50 % 重量，且分子量至少约 500000。尽管最优选

的苯乙烯丁二烯胶乳乳液是非羧化的，但应该注意，羧化苯乙烯丁二烯胶乳乳液也在本发明的范围内。

本文所用的“非羧化的”是指不特意富含羧基单元的聚合物。因此，如果存在羧基单元，那么它只是该聚合物主链中的一个官能团。

- 5 优选的丙烯酸系乳液聚合物是非羧化和非离子性的，其 T_g 约 -10°C 。优选的丙烯酸系乳液聚合物的固体含量为约 45 % 重量，且分子量至少约 500000。使用约 6 % 重量的烷基酚乙氧基化物表面活性剂来稳定由约 96 % 丙烯酸乙酯和约 4 % 或更低的羟甲基丙烯酰胺组成的优选丙烯酸系乳液聚合物。优选的丙烯酸系乳液聚合物在约 135°C 的温度下交联。优选的丙烯酸系乳液聚合物可作为 RHOPLEX NW2744 购自 Rohm & Haas(Philadelphia, Pennsylvania)。

- 可在本发明油墨组合物中用作粘合剂的优选聚氨酯分散体是一种在聚合物主链中包含脲和酯官能度的脂族聚氨酯分散体。优选的聚氨酯分散体的 T_g 为约 -30°C 。优选的聚氨酯分散体的分子量至少约 400000，且固体含量为约 30 % 重量。优选的聚氨酯分散体可作为 WITCOBOND W-234 购自 Witco Corporation(Greenwich, Connecticut)。

- 20 优选的乙烯醋酸乙烯酯乳液的分子量至少约 500000。优选乙烯醋酸乙烯酯乳液的 T_g 优选 10°C 或更低，更优选 -15°C 或更低，且其固体含量为约 50 % 重量。优选的乙烯醋酸乙烯酯乳液在受热至约 $100-135^\circ\text{C}$ 时交联。可通过将甲基丙烯酰胺官能度引入聚合物主链中而实现交联。在本发明油墨组合物中优选用作粘合剂的乙烯醋酸乙烯酯乳液聚合物可作为 AIRFLEX 124 和 AIRFLEX 192 购自 Air Products and Chemicals, Inc(Allentown, Pennsylvania)。

优选粘合剂的性能汇总于表 1。

25

表 1

优选粘合剂的性能

粘合剂种类	成膜	近似 $T_g(^\circ\text{C})$	交联	羧化
苯乙烯丁二烯胶乳乳液	是	-20	不	不
丙烯酸系乳液	是	-10	是	不
聚氨酯分散体	是	-30	不	是
乙烯醋酸乙烯酯乳液	是	-15	是	不
乙烯醋酸乙烯酯乳液	是	+10	是	不

本发明的原油墨组合物在 20 °C 下的 Shell Cup 粘度优选约 200 厘泊或更低，更优选约 70 厘泊或更低，最优选约 25 厘泊或更低。本文所用的“原油墨”是指在将其施用到基材的涂覆工艺之前的油墨组合物。本领域熟知，#1 Shell Cup 用于测量约 1-10 厘泊的粘度。#2 Shell Cup 用于测量约 7.5-30 厘泊的粘度。#3 Shell Cup 用于测量约 25-80 厘泊的粘度，#4 Shell Cup 用于测量约 60-200 厘泊的粘度。

本发明油墨组合物的 pH 值为约 2-11，优选约 7-10。在常用于本发明的油墨组合物中，粘合剂固体物质与颜料固体物质的比率为约 0.10:1-3:1，优选约 0.5:1-2:1，更优选约 1.0:1-1.5:1。可将表面活性剂或分散剂加入油墨组合物中以分散粘合剂和颜料。

为了提高耐擦墨性，本发明的油墨组合物可包含蜡。适用于本发明的蜡包括(但不限于)聚乙烯蜡乳液。将蜡加入本发明油墨组合物中可通过形成隔绝层而提高耐擦性，该隔绝层可在油墨施用到纤维状片材之后抑制油墨膜的物理破坏。以总油墨组合物的固体物质重量百分数为基，蜡的合适加入量为约 0.5-10 % 固体物质。合适的聚乙烯蜡乳液的一个例子是 JONWAX 26，由 S.C.Johnson & Sons, Inc(Racine, Wisconsin)供应。

视需要加入本发明成品油墨组合物中的非限定性添加剂的例子包括交联剂、印刷机卫生控制剂、润湿剂、腐蚀控制剂、pH 值控制剂、粘度调节剂、防腐剂、和消泡剂。

一般将交联剂加入成品油墨组合物中或加入颜料分散体中。本文所用的“成品油墨组合物”是指包含载体、颜料和粘合剂之类关键组分的油墨组合物，这样该油墨组合物可以备用。本文所用的“颜料分散体”是指由颜料固体物质、表面活性剂、和其中加入了粘合剂的载体如水或油组成的组合物。

据信交联剂可通过与油墨交联来提高油墨的耐擦性。合适的交联剂的非限定性例子为阳离子聚胺-表氯醇聚合物的溶液聚合物。以总油墨组合物的重量百分数为基，交联剂的合适加入量为约 3-15 %，优选约 4-8 % (基于交联剂的固体物质含量)。优选的交联剂为 KYMENE PLUS，购自 Hercules Inc(Wilmington, Delaware)。

为了提高耐擦性，还可将甘油加入本发明的油墨组合物中。以总油墨组合物的重量百分数为基，甘油的合适加入量为约 0.5-20 %，优选约 3-15

%，更优选约 8-13 %。

本发明油墨的固化方法包括(但不限于)热固化、电子束固化、光子固化(例如，紫外线、x-射线和 γ 射线)及其组合形式。

可用于本发明的优选油墨组合物的性能汇总于表 II。参照表 II，栏 1
5 表示颜料种类和颜色。栏 2 表示油墨组合物所含颜料固体物质的重量百分数。栏 3 表示油墨组合物所含粘合剂的种类。栏 4 表示油墨组合物所含粘合剂的近似 Tg。栏 5 表示油墨组合物所含粘合剂固体物质的重量百分数。栏 6 表示包含在油墨中的粘合剂固体物质与颜料固体物质的比率。栏 7 表示用于该油墨组合物的载体。栏 8 表示该油墨组合物是否含蜡。栏 9 表示
10 将何种交联剂(如果有的话)加入成品油墨组合物中。栏 10 表示加入成品油墨组合物的交联剂(来自栏 8)的量(基于交联剂的固体含量)。

表 II

优选油墨组合物的性能

(1) 颜料种类和颜色	(2)颜料固体含量 (%重量)	(3) 粘合剂种类	(4)粘合剂的 近似 Tg(°C)	(5)粘合剂固体 含量(%重量)	(6)粘合剂与 颜料的比率	(7) 载体	(8) 含蜡	(9) 交联剂	(10)交联剂的量 (%重量)
二芳基黄 14	20.6	聚氨酯分散体	-30	10.0	0.5:1	水	是	无	-
红宝石品红 238	16.0	聚氨酯分散体	-30	10.7	0.7:1	水	是	无	-
酞菁蓝 15:3	16.2	聚氨酯分散体	-30	10.0	0.6:1	水	是	无	-
红宝石品红 238	15.2	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	18.2	1.2:1	水	是	无	-
酞菁蓝 15:3	15.8	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	17.7	1.1:1	水	是	无	-
二芳基黄 14	20.6	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	18.5	0.9:1	水	是	无	-
二芳基黄 14	20.6	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	18.5	0.9:1	水	是	加上 KYMENE	6%
红宝石品红 238	15.2	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	19.6	1.3:1	水	是	加上 KYMENE	6%
酞菁蓝 15:3	15.8	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	19.0	1.2:1	水	是	加上 KYMENE	6%
炭黑 7	13.1	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	17.0	1.3:1	水	是	加上 KYMENE	6%
二芳基黄 14	18.0	苯乙炔丁二烯胶乳液	-20	18.0	1.0:1	水	是	无	-
红宝石品红 238	13.9	苯乙炔丁二烯胶乳液	-20	18.5	1.3:1	水	是	无	-
酞菁蓝 15:3	13.0	苯乙炔丁二烯胶乳液	-20	17.5	1.3:1	水	是	无	-
炭黑 7	15.0	苯乙炔丁二烯胶乳液	-20	16.0	1.1:1	水	是	无	-
二芳基黄 14	20.3	丙烯酸系乳液聚合物	-10	24.8	1.2:1	水	是	无	-
红宝石品红 238	20.0	丙烯酸系乳液聚合物	-10	22.5	1.1:1	水	是	无	-
酞菁蓝 15:3	20.2	丙烯酸系乳液聚合物	-10	24.5	1.2:1	水	是	无	-
炭黑 7	19.7	丙烯酸系乳液聚合物	-10	23.2	1.2:1	水	是	无	-

如果油墨组合物包含 T_g 在室温以上(即, T_g 为约 20°C 或更高)的粘合剂, 可能需要将该油墨组合物加热至其玻璃化转变温度以上约 10°C , 这样有助于形成油墨膜, 从而提高该油墨组合物与基材的粘附性。

为了提高油墨膜与纸的粘附性, 由本发明油墨组合物形成的油墨膜最好在宽 pH 值范围内具有耐溶解性。由本发明油墨组合物形成的油墨膜的溶解度最好不超过约 85 毫克油墨颜料/克干燥油墨膜, 优选不超过约 20 毫克油墨颜料/克干燥油墨膜, 更优选不超过约 5 毫克油墨颜料/克干燥油墨膜, 甚至更优选不超过约 0.5 毫克油墨颜料/克干燥油墨膜, 这是在蒸馏去离子水或在溶剂化碱性溶液中测得的。

由本发明油墨组合物形成的油墨膜的油墨膜韧度至少约 0.01MPa , 优选至少约 0.05MPa , 这是在 50 % 应变时测得的。这些油墨膜最好还能够经受至少约 0.3, 优选至少约 1 的最大应变。

由优选用于本发明的油墨组合物形成的油墨膜的机械性能汇总于表 III。参照表 III, 栏 1 表示颜料种类和颜色。栏 2 表示油墨组合物所含颜料固体物质的重量百分数。栏 3 表示粘合剂的近似 T_g 。栏 4 表示是否将蜡加入该油墨组合物中。栏 5 表示是否将交联剂加入油墨组合物中。栏 6 表示将多少交联剂(重量基)加入油墨组合物中。栏 7 表示油墨膜在蒸馏去离子水中的溶解度。栏 8 表示油墨膜在溶剂化碱性溶液中的溶解度。栏 7 和栏 8 中表示的油墨膜溶解度以每克干燥油墨膜的溶解油墨颜料的毫克数记录。

栏 9 表示在 50 % 应变时测得的油墨膜韧度。栏 9 记录的每种油墨组合物的韧度基于每种油墨组合物所进行的三次韧度测量值的平均值。栏 10 表示油墨膜的最大应变。以下方法用于形成油墨膜(溶解度、韧度和应变数据就基于此)。

方法 A: 形成油墨膜的方法

为了形成所述溶解度、韧度和应变数据所基于的油墨膜, 将聚四氟乙烯(“PTFE”)片材在平整表面, 如柜台面上铺开。适用于此的 PTFE(即, TEFLON)购自 Goodfellow Corporation(Berwyn, Pennsylvania), 以 10 米长、0.1 毫米厚和 300 毫米宽的卷材供应。

使用 1 厘米宽的胶带条, 在 PTFE 片材上划出 10 厘米长 $\times$ 5 厘米宽的长方形。该胶带的厚度应该为 0.4-0.5 毫米。适用于此的胶带是一种 20 密耳的背胶双衬胶带, 以 FLEXMOUNT™ No 412X18 STICKYBACK DL 购自 3M

Corporation(St.Paul,Minnesota)。

胶带条之间的空隙都应该使用液体修正液(如, BIG WITE-OUT, 购自 BIG Corporation,Milford,Connecticut)填充。在液体修正液干燥之后, 用约 8.0-11.0 毫升的待测试油墨组合物填充该封闭长方形。油墨组合物在室温下
5 固化 2 天以形成油墨膜。由含丙烯酸系粘合剂的油墨组合物形成的这些油墨膜通过将膜放在 105 °C 炉中 1 小时而另外固化。

方法 B: 制备溶剂化碱性溶液的方法

使用以下方法来制备用于产生表 III 第 7 栏溶解度数据以及表 VI-VIII 第 10 栏和图 4-11 中的 ΔE 数据的标准溶剂化碱性溶液。

10 将购自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee,Wisconsin)的 0.40 克 EDTA 四钠(即, 乙二胺四乙酸四钠盐合物粉末, 98 % 纯度)加入烧杯中。向 EDTA 四钠中加入 0.2 克纯度 99.5 % 的碳酸钠粉末。适用于此的 99.5 % 纯度碳酸钠粉末购自 Aldrich Chemical Company。将 100 克水加入碳酸钠粉末和 EDTA 四钠中。搅拌该混合物直到固体物质完全溶解。

15 向该溶液中加入 1.70 克 C_{12} - C_{14} 烷基二甲基氧化胺非离子表面活性剂。合适的 C_{12} - C_{14} 烷基二甲基氧化胺非离子表面活性剂为 BARLOX 12, 以 30 % 溶液购自 Lonza Inc(Fair Lawn,New Jersey)。向该溶液中加入 9.50 克 2-丁氧基乙醇。合适的 2-丁氧基乙醇作为 99 % 溶液购自 Union Carbide Corporation(Danbury,Connecticut)。向其中加入 88 克蒸馏水。搅拌该溶液以
20 进行混合。

向该溶液中加入 0.20 克的平均每个分子具有 6 个乙氧基化基团的 C_9 - C_{11} 乙氧基化非离子表面活性剂。在加入溶液之前, 将该 C_9 - C_{11} 乙氧基化非离子表面活性剂在约 75-100 °C 的炉中加热约 20 分钟, 直到表面活性剂不再浑浊。适用于此的 C_9 - C_{11} 乙氧基化非离子表面活性剂为 NEODOL 91-6,
25 作为 100 % 溶液购自 Shell Oil Company(Houston,Texas)。

搅拌整个溶液约 2 分钟。然后用 12N 氢氧化钠滴定该溶液, 直到 pH 值稳定在 12.5。合适的 12N 氢氧化钠购自 J.T.Baker(Mallinckrodt Incorporated 的一个分部, 位于 Phillipsburg,New Jersey)。滴定至 pH 值稳定在 12.5, 然后将该溶液作为标准溶剂化碱性溶液备用。

30 制备之后, 立即将该标准溶剂化碱性溶液倒入塑料容器中。为了保持该标准溶液的 pH 值稳定性, 用气态氮填充该塑料容器中标准溶液之上的空

气空间，然后将该容器的盖密封紧密。在未使用时，用胶带覆盖容器中的所有气孔。在每次使用之前，应该检查该标准溶液的 pH 值并根据需要 pH 值调节至 12.5。

方法 C：测量油墨膜溶解度的方法

5 参照表 III 的第 6 栏，采用以下方法来测定油墨膜在蒸馏去离子水中的溶解度。

使用以上在方法 A 中所述的相同油墨组合物，使用分光光度计来测定每种油墨的最大吸收波长、以及每种油墨组合物的光吸收相对颜料浓度的校正曲线。

10 对于本发明的每种优选颜料，对每种颜料颜色测定的最大吸收波长如下：

炭黑 7	500 纳米
二芳基黄 14	430 纳米
红宝石品红 238	580 纳米
酞菁蓝 15:3	610 纳米

为了测定在蒸馏去离子水中的溶解度，按照方法 A，从油墨膜上切出分别为 1 厘米 × 1 厘米的三个油墨膜样品。戴上胶乳手套或类似物，从每个油墨膜上剥离 PTFE 衬里。将待测试的每个油墨膜样品称重，然后加入含
 15 10 毫升蒸馏去离子水的小瓶中。用手振荡该小瓶 1 分钟，将内容物过滤通过孔径 1 微米的 25 毫米玻璃纤维过滤器。适用于此的玻璃纤维过滤器是购自 VWR Scientific(Chicago,Illinois)的 Gelman № 4523 Glass Fiber Acrodisc Syring Filter。

20 然后使用分光光度计来测定该油墨膜滤液的光吸收。按照 Beer-Lambert 定律，光谱中线性区的光吸收是吸收光的介质的浓度的函数。光透过介质的透光率可用确定波长下的已知发色团的介质浓度来关联。

通过将 Beer-Lambert 定律应用于以下等式，可由油墨膜滤液的光吸收值计算出颜料浓度，以每毫升蒸馏去离子水的油墨膜毫克数来度量：

$$y_{(吸收)}=mx_{(浓度)}+b$$

25 其中 $y_{(吸收)}$ 表示油墨膜滤液的光吸收值，m 表示该油墨组合物的光吸收校正曲线的斜率， $x_{(浓度)}$ 表示颜料的浓度，b 表示 y-轴的截距。根据测得的颜料浓度和干燥油墨膜的重量，可计算出该油墨膜的溶解度，以每毫升蒸

馏去离子水的油墨膜毫克数来度量。

适用于测定油墨组合物和油墨膜滤液的光吸收的分光光度计是 Diode Array Spectrophotometer, № 8452A 型, 由 Hewlett-Packard Company(Palo Alto, California)制造。

- 5 为了测定记录在表 III 第 7 栏的油墨膜在溶剂化碱性溶液中的溶解度, 采用以上在测定在蒸馏去离子水中的溶解度时所给出的相同方法, 只是用按照以上方法 B 制成的标准溶剂化碱性溶液替代蒸馏去离子水。

- 10 对于每种待测试的油墨组合物, 都得到三份溶解度数据, 然后根据这三次观测计算出平均溶解度。因此, 对于表 III 所列 17 种油墨组合物中的每一种, 栏 6 和 7 中的溶解度数据都基于三次观测的平均值。

方法 D: 测量油墨膜的韧度和应变的方法

分别参照表 III 的栏 8 和 9, 采用以下方法来测定油墨膜的韧度和最大应变。如表 III 第 8 栏所示, 油墨膜的韧度是在 50 % 应变时测得的。使用按照以上方法 A 制成的油墨膜来测定韧度和最大应变。

- 15 使用锋利的刀如 Exacto 刀, 将油墨膜的均匀区域切成三个不同的长方形油墨膜样品, 其中每个样品都是 3 厘米长和 4 毫米宽。在切割油墨膜时要特别小心, 保证边缘切割光滑以防在油墨膜边缘附近形成缺口。

- 20 测量每个油墨膜样品的厚度。适用于测量厚度的设备是购自 Thwing-Albert Instrument Company(Philadelphia, Pennsylvania)的 Thwing-Albert 厚度测试仪 № 89-100 型。为了测量油墨膜的厚度, 应该使用直径 5 厘米的压机底部将 Thwing-Albert 厚度测试仪 № 的压力设定在 95 克/平方英寸。

- 25 使用拉伸测试仪来测定油墨膜的韧度和油墨膜的最大应变。拉伸测试仪应该设定至 1 厘米计量长度和 100N 负荷传感器。该拉伸测试仪应该设定使得该油墨膜的起始间隙为 0.5 厘米且十字头速率为 0.15 厘米/秒。适用于测量油墨膜韧度和应变的拉伸测试仪是购自 Instron Corporation(Canton, Massachusetts)的 Instron 拉伸测试仪 № 4502 型。

将待测试油墨膜样品的约 1 厘米的每个纵向端连接到十字头上, 形成 1 厘米计量长度和 4 毫米宽度。记录伸长和负荷。油墨膜样品的应力 σ 通过以下等式确定:

- 30 $\sigma = \text{负荷} / (\text{油墨膜样品厚度} * \text{油墨膜样品宽度})$ 。

油墨膜样品的应变 ϵ 通过以下等式确定:

$\varepsilon = [(\text{拉伸油墨膜的长度} - \text{拉伸前的油墨膜长度}) / \text{拉伸前的油墨膜长度}]$ 。

在 50 % 应变时的韧度通过将应力-应变曲线下的面积由 0 应变积分至 0.5 应变而计算。油墨膜的最大应变定义为该油墨断裂(即, 发生破裂且应力变为 0 的时候)时的应变。

- 5 对于表 III 中所列的 17 种油墨组合物的每一种, 栏 8 和 9 中相应的韧度数据和最大应变数据都基于三次观测的平均值。

表 III

由优选油墨组合制成的油墨膜的机械性能

(1) 颜料种类和颜色	(2)粘剂种类	(3)粘剂的 近似 Tg(°C)	(4)蜡	(5)交联剂	(6)交联剂的 量(%重量)	(7)平均(N=3)油墨 膜溶解度-蒸馏去 离子水(毫克/克)	(8)平均(N=3) 油墨膜溶解度 -溶剂化碱性 溶液(毫克/克)	(9)平均(N=3)油 墨膜初度, 在 50 % 应变时测定 (MPa)	(10)平均 (N=3)油墨 膜最大应变
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	是	无	-	0.21±0.06	0.11±0.008	0.791±0.027	0.35±0.02
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	是	无	-	0.03±0.01	0.03±0.02	0.569±0.056	0.92±0.12
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	是	无	-	ND	ND	0.435±0.013	0.92±0.10
红宝石品红 238	丙烯酸酯乳液	-15	是	无	-	0.10±0.003	ND	0.110±0.001	22.30±1.15
酞菁蓝 15:3	丙烯酸酯乳液	-15	是	无	-	ND	ND	0.061±0.002	20.60±2.50
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	是	加上 KYMENE	6%	ND	ND	0.084±0.006	14.60±0.46
红宝石品红 238	丙烯酸酯乳液	+10	是	加上 KYMENE	6%	ND	ND	0.131±0.003	14.20±0.21
酞菁蓝 15:3	丙烯酸酯乳液	+10	是	加上 KYMENE	6%	ND	ND	0.084±0.006	14.30±0.44
炭黑 7	丙烯酸酯乳液	+10	是	加上 KYMENE	6%	0.22±0.12	ND	1.035±0.025	1.00±0.00
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是	无	-	ND	ND	0.084±0.005	4.2±0.72
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是	无	-	60±40.8	17±1.58	0.080±0.006	4.4±0.55
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是	无	-	0.23±0.04	0.26±0.12	0.070±0.007	4.4±0.55
炭黑 7	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是	无	-	83±32	24±92	0.020±0.006	1.4±1.07
二芳基黄 14	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	无	-	0.16±0.007	0.16±0.02	0.117±0.10	20±3.60
红宝石品红 238	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	无	-	0.06±0.004	0.05±0.01	0.105±0.007	20±3.60
酞菁蓝 15:3	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	无	-	0.05±0.003	0.11±0.04	0.147±0.005	20±3.60
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	无	-	0.07±0.0006	0.10±0.02	0.240±0.056	20±3.60

ND-低于检测极限

NA-没有得到。

适用于本发明的油墨购自 Sun Chemical Corporation(Northlake, Illinois)。这些油墨在表 V 中列出。

表 IV

(1)产品名称	(2)种类	(3)颜料颜色	(4)载体	(5)粘合剂种类	(6)粘合剂的近似 Tg	(7)包含蜡
SUN CHEMICAL WKF20712F	成品油墨	二芳基黄 14	水	聚氨酯分散体	-30	是
SUN CHEMICAL WKF41508F	成品油墨	红宝石品红 238	水	聚氨酯分散体	-30	是
SUN CHEMICAL WKF51310F	成品油墨	酞菁蓝 15:3	水	聚氨酯分散体	-30	是
SUN CHEMICAL WKG41584F	成品油墨	红宝石品红 238	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	-15	是
SUN CHEMICAL WKG51372F	成品油墨	酞菁蓝 15:3	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	-15	是
SUN CHEMICAL WKG20762F	成品油墨	二芳基黄 14	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	+10	是
SUN CHEMICAL WKG41585F	成品油墨	红宝石品红 238	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	+10	是
SUN CHEMICAL WKG51373F	成品油墨	酞菁蓝 15:3	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	+10	是
SUN CHEMICAL WKG90603F	成品油墨	炭黑 7	水	乙烯酯酸乙烯酯乳液	+10	是
SUN CHEMICAL WKHFW283-0204	成品油墨	二芳基黄 14	水	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是
SUN CHEMICAL WKHFW483-0203	成品油墨	红宝石品红 238	水	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是
SUN CHEMICAL WKHFW583-0205	成品油墨	酞菁蓝 15:3	水	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是
SUN CHEMICAL WKHFW953-0206	成品油墨	炭黑 7	水	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	是
SUN CHEMICAL *YPD-9773	颜料分散体	二芳基黄 14	水	无	--	无
SUN CHEMICAL *RPD-9775	颜料分散体	红宝石品红 238	水	无	--	无
SUN CHEMICAL *BPD-9777	颜料分散体	酞菁蓝 15:3	水	无	--	无
SUN CHEMICAL *LPD-9776	颜料分散体	炭黑 7	水	无	--	无

注：颜料分散体包含颜料固体物质、表面活性剂和水。

油墨可通过任何方式施用到纤维状片材上，其中包括(但不限于)：将纤维状片材浸渍到油墨的溶液中，将油墨的溶液喷洒到纤维状片材上，或优选将油墨印刷到纤维状片材上。适用于本发明印刷方法包括(但不限于)：平版印刷、活版印刷、喷墨打印、照相凹印、丝网印刷、凹版印刷，优选苯胺印刷。可将单色图像或多色图像作用到纤维状片材上。适合采用本发明油墨和纤维状片材将图像作用到一次性卫生纸制品的设备描述于普通转让美国专利 5213037(19993 年 3 月 25 日授予 Leopardi,II)和 5255603(19993 年 10 月 26 日授予 Sonneville 等人)，在此将其作为参考并入本发明。

10 在纸上形成的印刷图像可以是线条印刷、加网印刷，优选三色版印刷(process print)，或这些方法的组合形式。本文所用的“线条印刷”是指印刷图像是由实心线条组成。本文所用的“三色版印刷”是指通过颜色分离工艺产生的中间色调彩色印刷，这样由两种或多种透明油墨组成的图像可分解成中间色调点，这些点可复合形成整个范围的原图像颜色。

15 在三色版印刷图像中，通过改变在给定的油墨沉积图像区频率下的油墨沉积面积以及图像区的油墨数来进行着色。油墨沉积面积可通过调节中间色调点的频率、大小或其组合形式而改变。本文所用的“透明油墨”或“三色版油墨”是指一种遮盖力最小的油墨，这样某些光可透过。对于透明油墨，光必须能够透过一层或多层油墨，同时只有某些波长被吸收。例如，为了产生红色，将黄色印刷在品红色上。黄色吸收蓝色波长而让红色和绿色波长穿过。品红色吸收绿色波长。剩余波长则反射成红色。

与透明油墨相比，如果覆盖不透明油墨(即，非透明油墨)，那么上面的颜色就是主色，因为它吸收除了其颜色特定波长之外的大多数光。例如，不透明黄色油墨吸收蓝色波长同时将红色和绿色波长反射成黄色。

25 如果用三原色印刷图像，可得到三色版印刷的图像。三原色必须具有线条网或点大小。此外，该油墨必须透明，这样在覆盖油墨时可产生多种颜色。

三色版印刷图像相对线条印刷图像的优点在于，三色版印刷图像能够用较少油墨产生多种颜色以及这些颜色的色调。例如，人像可包括 10 种或更多种颜色。该图像可利用少至 3 种的颜色，通过三色版印刷而复制。通过线条印刷复制的同一图像通常需要 10 种或更多种颜色，这些颜色在印刷

机上具有相应的印刷位。通过线条印刷法形成的印刷图像通常会增加图像复制的成本和复杂性。尽管本发明的优选油墨组合物是颜料基三色版油墨，但其它类型的颜料基油墨也在本发明的范围内。

图像的颜色密度可通过光密度计来测定。颜色密度(一种无量纲的测量值)是指通过油墨产生的颜色的密度。油墨的颜色密度越高，该颜色的亮度或强度就越高。随着颜色密度的增加，光密度计测量值也增加。光密度计可测量图像中主原色的颜色密度。然后，光密度计显示出该主原色的颜色密度。本文所用的“原色”是指黄色、青色、品红色和黑色四种颜色之一。

方法E：用于测量印刷图像的颜色密度的方法

印刷在一次性卫生纸制品上的图像的颜色密度测定如下：使用反射光密度计，调节光密度计设定值以读取图像中的主原色。将印刷后的一次性卫生纸制品样品放在四个未印刷片材之上。使用四个未印刷片材是为了从彩色表面上消除背景颜色的影响。

可以使用这样四个片材，它们是 $L^*a^*b^*$ 值分别约 91.17、0.64 和 4.29 的白色基材，其中 $L^*a^*b^*$ 值通过光谱色度计(与光源 A 的观察角设定为 10°)以 CIELAB $L^*a^*b^*$ 模式测定。 $L^*a^*b^*$ 值分别约 91.17、0.64 和 4.29 的白色基材是一种由本受让人供应的白色 BOUNTY® 纸巾。

使用反射光密度计，得到给定图像颜色内的三种颜色密度的测量值。计算三次测量的平均值并记录。

可针对施用到任何颜色基材上的油墨来测定颜色密度。颜色密度优选在具有白色背景的任何基材上测定，其中 $L^*a^*b^*$ 分别约 91.17、0.64 和 4.29。适用于测量颜色密度的光密度计是购自 X-Rite, Inc(Grandville, Michigan) 的 X-RITE。

本文所用的“ $L^*a^*b^*$ ”是指 CIELAB $L^*a^*b^*$ 颜色定义体系。CIELAB $L^*a^*b^*$ 颜色定义体系是在样品的定义区来评估颜色变化，然后将这种变化与标准参考进行比较。颜色由一组称作 $L^*a^*b^*$ 值的数学函数来定义，这些数值将人眼的敏感度描述成颜色。 L^* 涉及样品的亮度。如果 a^* 值是正值， a^* 是指样品的红色。如果 a^* 值是负值，它是指样品的绿色。 b^* 是指样品的黄色，如果 b^* 值是正值的话。如果 b^* 值是负值，它是指样品的蓝色。根据 $L^*a^*b^*$ ，可得到 ΔE 值(一种无量纲的测量值)，其中 ΔE 表示不同两组 $L^*a^*b^*$ 值之间的颜色差异。 ΔE 越大，色差越大。

方法 F: 产生擦墨的方法

用于评估油墨组合物在已施用到基材之后的耐擦性的方法模拟用一个手指的施加压力摩擦柜台面。该方法包括将印刷基材的已知区域摩擦具有已知表面轮廓的白瓦。摩擦在预定压力、速度和冲程长度下进行固定数目的冲程。然后使用色度计来量化由印刷纸转移至瓦上的油墨。

为此, 使用 10.15 厘米长 $\times$ 10.15 厘米宽 $\times$ 0.6 厘米厚的白瓦。该白瓦包括一 0.11 厘米厚的白色表面, 它粘合层压到 0.5 厘米厚的回火硬纸板支撑底。用于此的典型白色表面的 CIELAB $L^*a^*b^*$ 值分别为约 93.65、-0.32 和 0.11; 动摩擦系数为约 0.14, 使用 47 克/平方英寸的压力针对铝表面测定; 且表面粗糙度为约 3.53 微米, 通过干涉量度分析法测定。可通过干涉量度分析法用于测量表面粗糙度的仪器是 Zygo New View 200, 97-51-60665 型, 由 Zygo Corporation(Middlefield, Connecticut) 制造。适用于此的白色表面是购自 Formica Corporation(Cincinnati, Ohio) 的白色 FORMICA № 459。合适的回火硬纸板支撑底购自 Georgia-Pacific Corporation(Atlanta, Georgia)。适用于将白色表面层压到底材上的粘合剂为购自 3M Corporation(St. Paul, Minnesota) 的 № 30NF 型粘合剂。

可以使用擦墨测试仪来模拟摩擦柜台面, 如图 1-3 所示。参照图 2 和 2A, 将 1.2 厘米长 $\times$ 0.9 厘米宽的橡胶底 14 连接到 1000 克金属花键 12 的底部。将橡胶底 14 在金属花键 12 上取向, 使得橡胶底 14 的纵向与花键肋板线 19 和花键压痕 17 平行。

橡胶底 14 由黄白色的氯丁橡胶制成, 厚度为 0.125 英寸, 拉伸强度为 1200psi, 且肖氏硬度为 55。适用于此的氯丁橡胶材料可作为 № 8616K64 商品购自 MaMaster-Carr Supply Company(Chicago, Illinois)。橡胶底 14 通过粘合剂连接到金属花键 12 上。优选用于此的粘合剂是 DURO QUICK GEL NO-RUN SUPER GLUE, 由 Loctite Corporation(Hartford, Connecticut) 制造。

提供一种 1.2 厘米 $\times$ 0.9 厘米的单层纸样品用于评估。该纸样品 40 应该具有均匀的颜色和颜色密度。如果没有均匀的纸样品 40, 可将具有均匀颜色密度的几种纸样品拼合在一起, 得到一种均匀的 1.2 厘米 $\times$ 0.9 厘米纸样品 40。使用双面背胶非多孔胶带(该非多孔胶带的两面上已涂有粘合剂), 将待评估的纸样品 40 连接到背胶非多孔胶带上。然后将该背胶非多孔胶带连接到橡胶底 14 上, 这样纸样品 14 对准了橡胶底 14。适用于此的背胶非

多孔胶带是一种 20 密耳的背胶双衬胶带，以 FLEXMOUNT™ No. 412X18 STICKYBACK DL 购自 3M Corporation(St.Paul,Minnesota)。

将白瓦 30 放在擦墨测试仪 10 的底部 16 中并确保固定就位。可通过勒紧白瓦夹具调节螺杆 18 将白色 30 固定就位，直到白瓦夹具调节螺杆 18 嵌入白瓦 30 并将其对着侧栓 20 固定就位。白瓦 30 应该与底部 16 齐平。

参照图 2，将待测试的液体施用到白瓦 30 上。为此，将 25 微升所需液体的样品放在白瓦 30 上。将液体放在白瓦 30 上，通过将金属花键 12 降低到花键夹具 7，使得液体正好与连接到金属花键 12 橡胶底 14 上的纸样品 40 成直线。将金属花键 12 降低到花键夹具 7 中，使得金属花键 12 的橡胶底 14 与白瓦 30 上的液体接触。降低金属花键时必须小心，不要使白瓦 30 上的液体飞溅。飞溅会改变纸样品 40 接触的液体的量，从而影响擦墨结果。

通过与白瓦 30 接触，金属花键 12 将 9.81N 的恒定力施加到白瓦 30 上。参照图 3，将连接到金属花键 12 橡胶底 14 上的纸样品 40 与白瓦表面摩擦 7 个周期，其中摩擦速度为 44.28 周期/分钟，旋刮角度 11.2 度(在图 3 中由“ A ”表示)，半径为 29.2 厘米(在图 3 中由“ B ”表示)。参照图 3A，纸样品 40 在 7 个周期的开始和结束时位于旋刮角(在图 3A 中由“ C-C ”表示)的二等分线处。纸样品 40 相对金属花键 12 和花键夹具 7 的取向在整个测试过程中并不改变。纸样品 40 的长度保持与由旋刮角“ A ”和半径“ B ”形成的弧的切线平行，如图 3A 所示。

优选用于测试的擦墨测试仪是 CRC 1280 Ink Rub Tester，购自 Concord-Renn Company(Cincinnati,Ohio)。

为了准确测量擦墨性，对于给定纸基材，针对给定颜色观测 5 次，然后平均。

25 方法 G：用于测量耐擦墨性的方法

将白瓦 30 干燥 24 小时之后，按照 CIELAB L*a*b*颜色定义体系，测量白瓦 30 在摩擦之前和摩擦之后的色差，这样可评估从纸基材擦去并转移到白瓦 30 上的油墨量。

在本发明中， ΔE 是白瓦 30 在摩擦之前与同一白瓦 30 在摩擦到已涂覆油墨的基材表面上之后在 L*a*b*值上的差值。 ΔE 值可由以下等式定义：

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_0)^2 + (a^*_1 - a^*_0)^2 + (b^*_1 - b^*_0)^2}$$

其中 L^*_0 、 a^*_0 、和 b^*_0 是指白瓦 30 在摩擦之前的 $L^*a^*b^*$ 值， L^*_1 、 a^*_1 、和 b^*_1 是指白瓦 30 在摩擦之后的 $L^*a^*b^*$ 值。白瓦在摩擦之后的 ΔE 值越高，沉积到白瓦 30 表面上的油墨量就越大。

可以使用光谱色度计来测定 ΔE 。就本发明而言，在进行任何测量之前，将光谱色度计设定至与光源 A 成 10° 观察角，另外按照 CIELAB $L^*a^*b^*$ 模式进行设定。由于白瓦 30 在摩擦之前的 $L^*a^*b^*$ 测量值可由白瓦 30 变化至白瓦 30，因此可将白瓦 30 的标准 $L^*a^*b^*$ 参考值输入光谱色度计中。白瓦 30 的标准 $L^*a^*b^*$ 参考值通常分别为 93.65、-0.32 和 0.11，如方法 F 中所述。摩擦之前，根据该参考值检查每个白瓦 30。如果摩擦之前的白瓦 30 与参考值之间的 ΔE 值大于 0.40，那么就根据白瓦在摩擦之前的 $L^*a^*b^*$ 值，将新的参考值输入光谱色度计中。

在根据参考值检查白瓦 30 并根据需要输入新的参考值之后，使用光谱色度计来测定 $L^*a^*b^*$ 值和磨损处的 ΔE 值。沿着磨损处的中心，使用光谱色度计进行 8 次等间距测量。该光谱色度计计算出每次测量的 $L^*a^*b^*$ 值和 ΔE 值。该光谱色度计还根据 8 次测量而计算出磨损处的平均 ΔE 值。该光谱色度计应该能够读取直径 5-7 毫米之间的环形区。适用于本发明的光谱色度计是购自 X-Rite, Inc(Grandville, Michigan) 的 X-RITE 948。

参照表 V-VIII，给出了纸基材的耐擦墨性，所述纸基材利用本发明油墨组合物以不同的颜色密度进行印刷。为此，使用了由本受让人供应的白色 BOUNTY® 纸巾。表 V-VIII 所示的所有油墨都是三色版油墨。这四个表根据油墨颜料的颜色来划分。表 V 表示印有采用炭黑 7 颜料的三色版油墨的 BOUNTY® 纸巾基材。表 VI 表示印有采用酞菁蓝 15:3 颜料的三色版油墨的 BOUNTY® 纸巾基材。表 VII 表示印有采用红宝石品红 238 颜料的三色版油墨的 BOUNTY® 纸巾基材。表 VIII 表示印有采用二芳基黄 14 颜料的三色版油墨的 BOUNTY® 纸巾基材。

参照表 V-VIII，栏 1 表示用于油墨组合物的颜料的种类。栏 2 表示用于油墨组合物的粘合剂的种类。栏 3 表示该粘合剂的近似 T_g 。栏 4 表示将交联剂(如果有的话)加入油墨组合物中。栏 5 表示交联剂(如果有的话)在油墨组合物中的加入量。

栏 6 表示是否将蜡加入油墨组合物中。栏 7 表示是否在将油墨施用到基材上之后将基材加热至 135 °C。栏 8 表示在纸巾基材上印刷的图像的主原色，由反射光密度计显示并按照以上方法 E 来测定。栏 9 表示在纸巾基材上印刷的图像的颜色密度，按照以上方法 E 由反射光密度计来测定。

- 5 栏 10 表示施用到白色 BOUNTY® 纸巾基材上的每种油墨组合物的耐擦墨性，按照以上方法 F 和 G 来测定。Sigma ΔE (即， $\Sigma \Delta E$) 表示油墨组合物在蒸馏水中的总和以及油墨组合物在溶剂化碱性溶液中的总和，其中所述溶剂化碱性溶液按照以上方法 B 制备。

表 V

印有本发明黑色油墨组合物的纸巾基材的耐擦墨性

(1) 颜料颜色	(2) 粘合剂种类	(3)粘合剂的近似 Tg(°C)	(4) 交联剂	(5) 交联剂的量	(6) 包含蜡	(7) 加热至 135 °C	(8) 光密度计颜色	(9) 密度	(10) $\Sigma \Delta E$
炭黑 7	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黑色	0.51	1.58
炭黑 7	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黑色	0.65	1.62
炭黑 7	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黑色	1.01	2.70
炭黑 7	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黑色	0.83	2.90
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	不	黑色	0.86	3.27
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黑色	0.52	8.22
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黑色	0.81	9.50
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	+10	无	---	是	是	黑色	0.95	10.15
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	黑色	0.99	10.98
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黑色	0.96	12.13
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黑色	0.69	12.16
炭黑 7	丙烯酸系乳液聚合物	-20	无	---	是	不	黑色	1.41	13.21

表 VI
印有本发明青色油墨组合物的纸巾基材的耐擦墨性

(1) 颜料颜色	(2) 粘合剂种类	(3)粘合剂的 近似 Tg(°C)	(4) 交联剂	(5)交联剂的 量(%重量)	(6) 包含蜡	(7) 加热至 135 °C	(8) 光密度计颜色	(9) 密度	(10) $\Sigma \Delta E$
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	无	---	是	不	青色	0.86	3.58
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	无	---	是	不	青色	1.00	3.67
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	无	---	是	不	青色	0.66	4.39
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	是	青色	1.01	7.26
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	青色	1.03	8.07
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	无	---	是	不	青色	1.21	8.14
酞菁蓝 15:3	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	青色	0.85	8.77
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	青色	0.67	11.05
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	青色	1.12	11.88
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	青色	0.64	11.99
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	青色	0.87	12.23
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	青色	1.00	13.10
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	青色	0.49	13.38
酞菁蓝 15:3	苯乙烯丁二烯胶乳液	-20	无	---	是	不	青色	1.41	15.20
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	青色	1.13	15.39
酞菁蓝 15:3	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	青色	0.85	15.52
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	青色	0.55	21.71
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	青色	0.51	22.05
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	青色	0.66	26.47
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	青色	1.00	28.52
酞菁蓝 15:3	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	青色	0.98	29.83
酞菁蓝 15:3	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	青色	0.87	30.62

表 VII
印有本发明青色油墨组合物的纸巾基材的耐擦墨性

(1) 颜料颜色	(2) 粘合剂种类	(3)粘合剂的 近似 Tg(°C)	(4) 交联剂	(5)交联剂的 量(%重量)	(6) 包含蜡	(7) 加热至 135 °C	(8) 光密度计颜色	(9) 密度	(10) $\Sigma \Delta E$
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	品红色	0.52	2.51
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	是	品红色	0.96	4.27
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	0.53	4.70
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	0.96	5.36
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	0.84	5.87
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	0.66	6.03
红宝石品红 238	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	品红色	0.84	7.13
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	0.50	7.37
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	品红色	0.65	9.06
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	0.63	9.07
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	0.85	9.47
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	1.03	10.22
红宝石品红 238	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	品红色	1.00	12.39
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	品红色	0.84	14.66
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	品红色	0.54	14.73
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	品红色	0.96	15.63
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	品红色	0.67	15.78
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	品红色	0.86	16.91
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	品红色	1.20	18.53
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	1.20	20.49
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	1.22	21.99
红宝石品红 238	乙烯醋酸乙烯酯乳液	-15	无	---	是	不	品红色	1.39	29.99
红宝石品红 238	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	品红色	1.38	31.03
红宝石品红 238	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-30	无	---	是	不	品红色	1.41	34.39

表 VIII

印有本发明青色油墨组合物的纸巾基材的耐擦墨性

(1) 颜料颜色	(2) 粘合剂种类	(3)粘合剂的 近似 Tg(°C)	(4) 交联剂	(5) 交联剂的量	(6) 包含蜡	(7) 加热至 135 °C	(8) 光密度计颜色	(9) 密度	(10) $\Sigma \Delta E$
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黄色	0.84	5.10
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黄色	0.66	5.75
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黄色	0.50	6.48
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黄色	0.98	8.80
二芳基黄 14	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	黄色	0.85	11.23
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	黄色	0.53	12.53
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	黄色	0.62	14.29
二芳基黄 14	丙烯酸系乳液聚合物	-10	无	---	不	是	黄色	1.01	14.92
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	是	黄色	0.86	17.51
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	黄色	0.95	19.71
二芳基黄 14	苯乙烯丁二烯胶乳乳液	-20	无	---	是	不	黄色	1.21	19.90
二芳基黄 14	聚氨酯分散体	-30	无	---	是	不	黄色	1.11	24.23
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	是	黄色	1.08	27.90
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	不	黄色	0.51	28.41
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	不	黄色	1.11	29.11
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黄色	1.00	29.99
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	不	黄色	0.67	30.14
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	不	黄色	0.98	31.00
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黄色	0.51	32.13
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黄色	0.86	36.69
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	无	---	是	不	黄色	0.87	37.91
二芳基黄 14	丙烯酸酯乳液	+10	加上 KYMENE	6%	是	不	黄色	0.64	40.76

参照图 4-11，将表 V-VIII 所示每个实施方案的 $\Sigma\Delta E$ 作为颜色密度的函数作图。按照反射光密度计所显示的图像主原色，得到不同的图。表 V 中的实施方案如图 4 和 8 所示作图。表 VI 中的实施方案如图 5 和 9 所示作图。表 VII 中的实施方案如图 6 和 10 所示作图。表 VIII 中的实施方案如图 7 和 11 所示作图。

制备出已有技术基材的样品，并按照以上方法 E、F 和 G 评估颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 。为了评估已有技术样品，对具有颜色密度的样品部分进行视觉测定。然后使用色度计来测定具有最高颜色密度的部分内的区域。然后选择该区域以评估颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 。

10 为了评估每种已有技术样品，按照图像所具有的主原色，将 $\Sigma\Delta E$ (即， $y(x)$)作为颜色密度(即，“x”)的函数作图，如图 4-7 所示。另外按照图像所具有的主原色，将 $\Sigma\Delta E$ 作为印有三色版油墨的这些已有技术样品的颜色密度作图，如图 8-11 所示。

15 图 4-7 所示的曲线图将本发明的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 与所有待评估的印刷已有技术基材的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 进行比较。图 8-11 所示的曲线图将本发明的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 与印有三色版油墨的已有技术基材的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 进行比较。

参照图 4-11，采用多项不等式来定义作为本发明油墨组合物颜色密度的函数的 $\Sigma\Delta E$ ，如图 4-11 所示。

20 参照图 4，对于主原色为黑色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 4 中标为 A-A)确定：

$y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，和/或， $y(x) \leq 3$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

25 对于主原色为黑色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 4 中标为 B-B)确定：

$y(x) \leq 73.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ，和/或， $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为黑色的油墨， $\Sigma\Delta E$ 更优选由以下不等式(在图 4 中标为 C-C)确定：

30 $y(x) \leq 69.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4$ ，其中 $0.9 \leq x \leq 1.4$ ，和/或， $y(x) \leq 2$ ，其中 $0.8 \leq x < 0.9$ 。

参照图 5，对于主原色为青色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 5 中标为 D-D)确定：

$$y(x) \leq -593.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.50。$$

对于主原色为青色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 5 中标为 E-E)确定：

$$y(x) \leq -595.36 + 2340.1x - 3350x^2 + 2073.8x^3 - 465.5x^4, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.50。$$

参照图 6，对于主原色为品红色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 6 中标为 F-F)确定：

$$y(x) \leq -1549.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6, \text{ 其中 } 0.5 \leq x \leq 1.2, \text{ 和/或 } y(x) \leq 22, \text{ 其中 } 1.2 \leq x \leq 1.4。$$

对于主原色为品红色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 6 中标为 G-G)确定：

$$y(x) \leq -1551.8 + 12473x - 40898x^2 + 69923x^3 - 65676x^4 + 32126x^5 - 6391.7x^6, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.2, \text{ 和/或 } y(x) \leq 16, \text{ 其中 } 1.2 \leq x \leq 1.4。$$

参照图 7，对于主原色为黄色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 7 中标为 H-H)确定：

$$y(x) \leq -2103.34 + 10184.4x - 18237x^2 + 14346x^3 - 4175.14x^4, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.0, \text{ 和/或 } y(x) \leq 4, \text{ 其中 } 0.5 \leq x < 0.7。$$

对于主原色为黄色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 7 中标为 I-I)确定：

$$y(x) \leq -2105.34 + 10184.4x - 18237x^2 + 14346x^3 - 4175.14x^4, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.0, \text{ 和/或 } y(x) \leq 14, \text{ 其中 } 1.0 \leq x < 1.2, \text{ 和/或 } y(x) \leq 2, \text{ 其中 } 0.5 \leq x < 0.7。$$

参照图 8-11，将本发明的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 与印有三色版油墨的已有技术基材的颜色密度和 $\Sigma\Delta E$ 进行比较。

参照图 8，对于主原色为黑色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 8 中标为 J-J)确定：

$$y(x) \leq 75.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4, \text{ 其中 } 0.8 \leq x \leq 1.4, \text{ 和/或, } y(x) \leq 3, \text{ 其中 } 0.5 \leq x < 0.8。$$

对于主原色为黑色的本发明油墨组合物， $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 8 中标为 K-K)确定：

$$y(x) \leq 74.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4, \text{ 其中 } 0.8 \leq x \leq 1.4, \text{ 和/}$$

或, $y(x) \leq 2$, 其中 $0.5 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为黑色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 更优选由以下不等式(在图 8 中标为 L-L)确定:

$$y(x) \leq 73.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4, \text{ 其中 } 0.8 \leq x \leq 1.4。$$

- 5 对于主原色为黑色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 最优选由以下不等式(在图 8 中标为 M-M)确定:

$$y(x) \leq 68.041 - 260.72x + 275.27x^2 - 70.158x^3 - 6.9911x^4, \text{ 其中 } 0.9 \leq x \leq 1.4。$$

参照图 9, 对于主原色为青色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 9 中标为 N-N)确定:

- 10 $y(x) \leq 57.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$, 其中 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

对于主原色为青色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 9 中标为 O-O)确定:

$$y(x) \leq 55.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3, \text{ 其中 } 0.5 \leq x \leq 1.5。$$

- 15 对于主原色为青色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 更优选由以下不等式(在图 9 中标为 P-P)确定:

$y(x) \leq 53.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$, 其中 $0.8 \leq x \leq 1.5$, 和/或 $y(x) \leq 2$, 其中 $0.7 \leq x < 0.8$ 。

对于主原色为青色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 最优选由以下不等式(在图 9 中标为 Q-Q)确定:

- 20 $y(x) \leq 51.701 - 222.16x + 268.91x^2 - 87.964x^3$, 其中 $0.9 \leq x \leq 1.5$, 和/或 $y(x) \leq 2$, 其中 $0.8 \leq x < 0.9$ 。

参照图 10, 对于主原色为品红色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 10 中标为 R-R)确定:

$$y(x) \leq -50.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4, \text{ 其中 } 0.5 \leq x \leq 1.4。$$

- 25 对于主原色为品红色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图 10 中标为 S-S)确定:

$$y(x) \leq -52.197 + 265.12x - 490.01x^2 + 398.49x^3 - 112.31x^4, \text{ 其中 } 0.5 \leq x \leq 1.4。$$

参照图 11, 对于主原色为黄色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 由以下不等式(在图 10 中标为 T-T)确定:

- 30 $y(x) \leq 90.549 - 332.78x + 422.27x^2 - 158.5x^3$, 其中 $0.7 \leq x \leq 1.3$ 。

对于主原色为黄色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 优选由以下不等式(在图

10 中标为 U-U)确定:

$$y(x) \leq 86.549 - 332.78x + 422.27x^2 - 158.5x^3, \text{ 其中 } 0.7 \leq x \leq 1.3。$$

对于主原色为黄色的本发明油墨组合物, $\Sigma\Delta E$ 更优选由以下不等式(在图 10 中标为 V-V)确定:

5 $y(x) \leq 82.549 - 332.78x + 422.27x^2 - 158.5x^3, \text{ 其中 } 0.8 \leq x \leq 1.3。$

尽管已说明和描述了本发明的特定实施方案, 但本领域熟练技术人员显然知道, 只要不背离本发明的主旨和范围, 可以进行各种其它的变化和改进。因此, 应该认为所附权利要求书覆盖了本发明范围内的所有这些变化和改进。

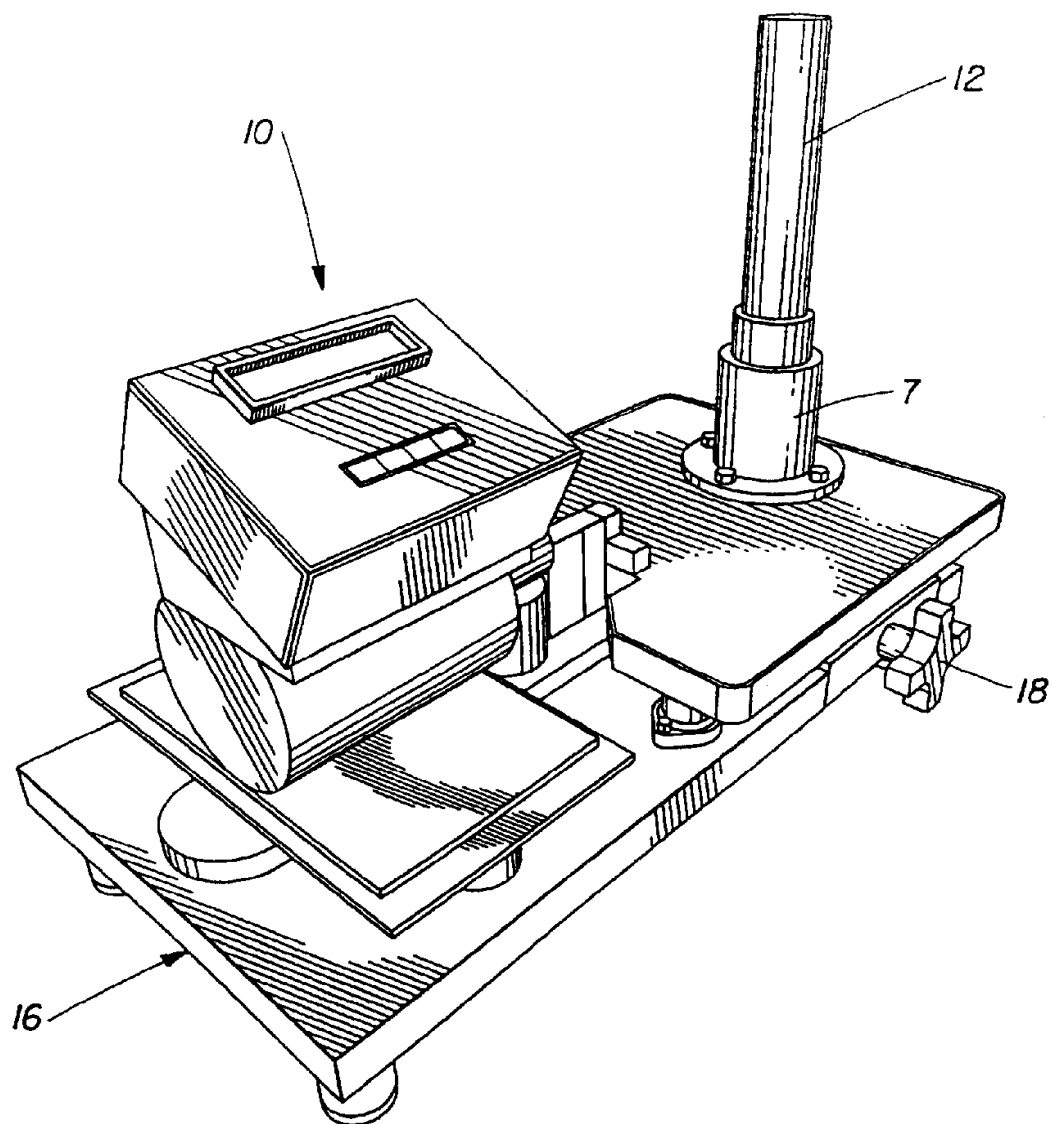


图 1

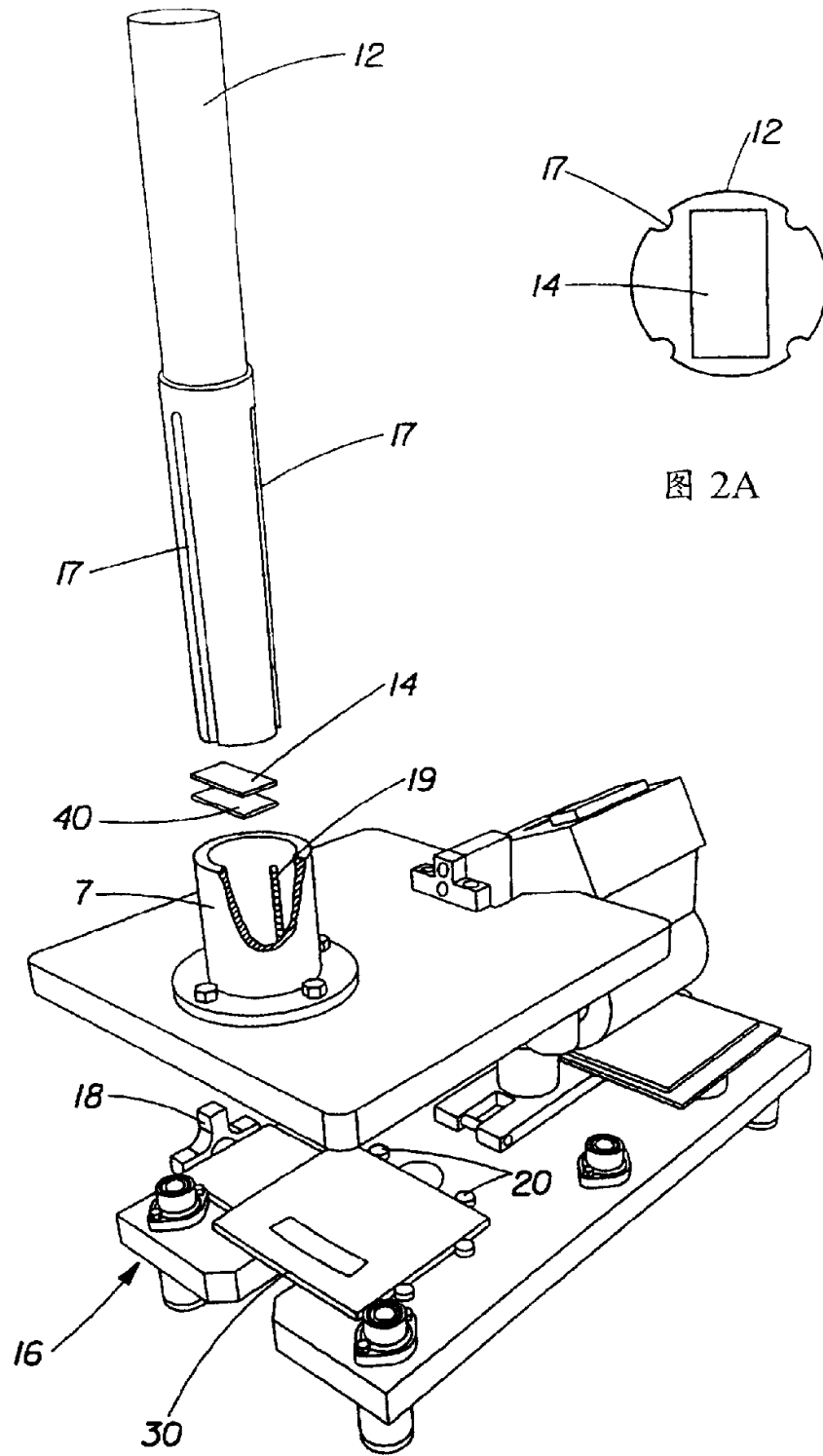


图 2A

图 2

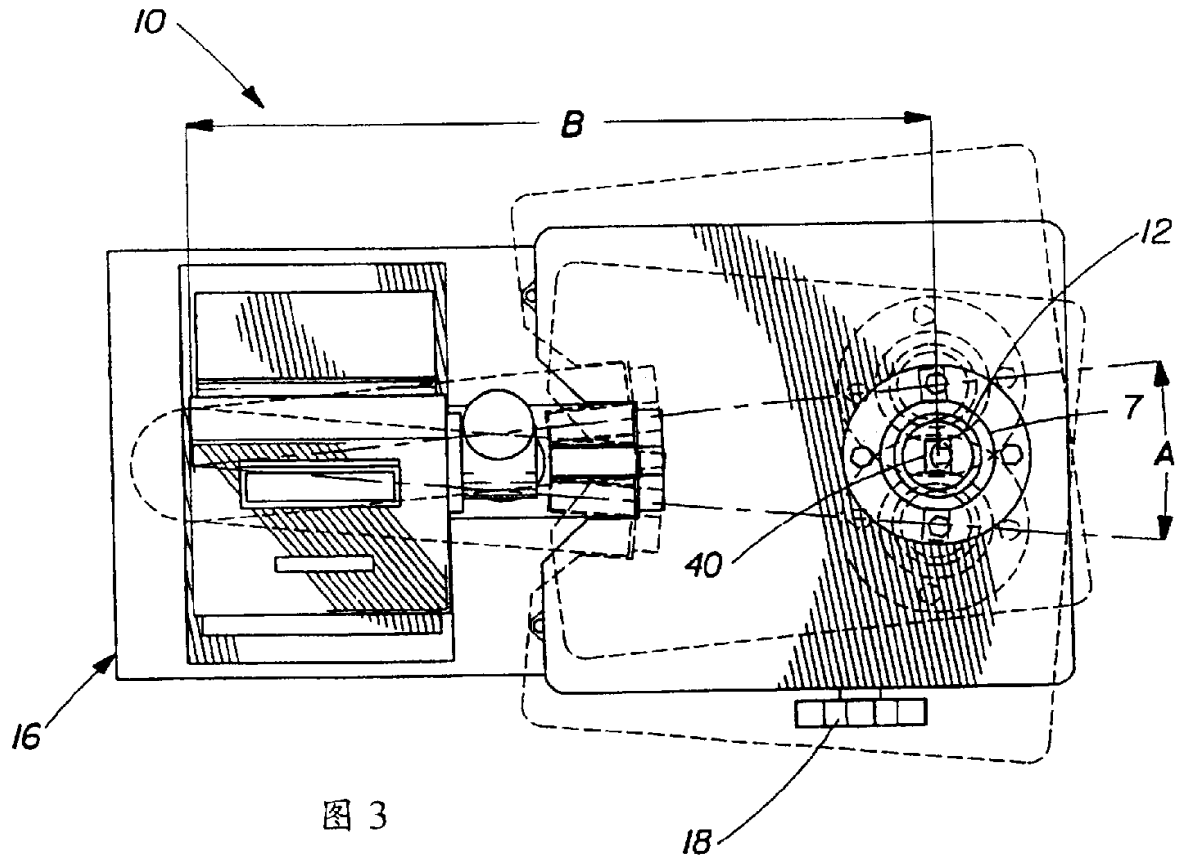


图 3

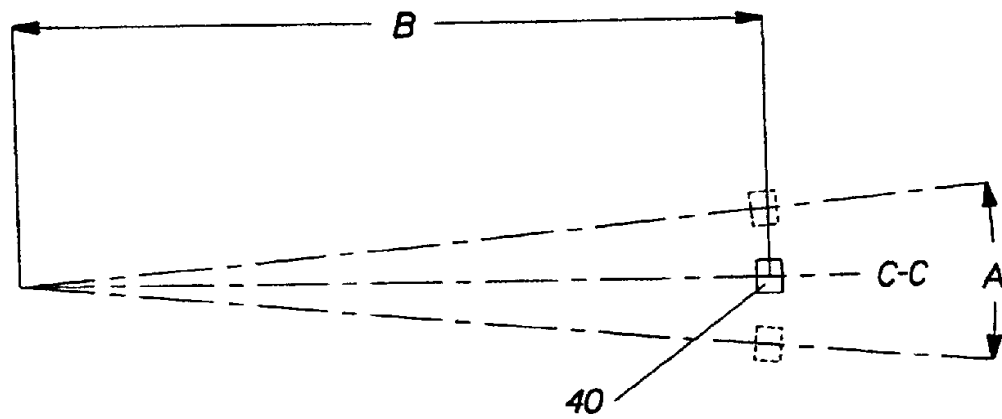


图 3A

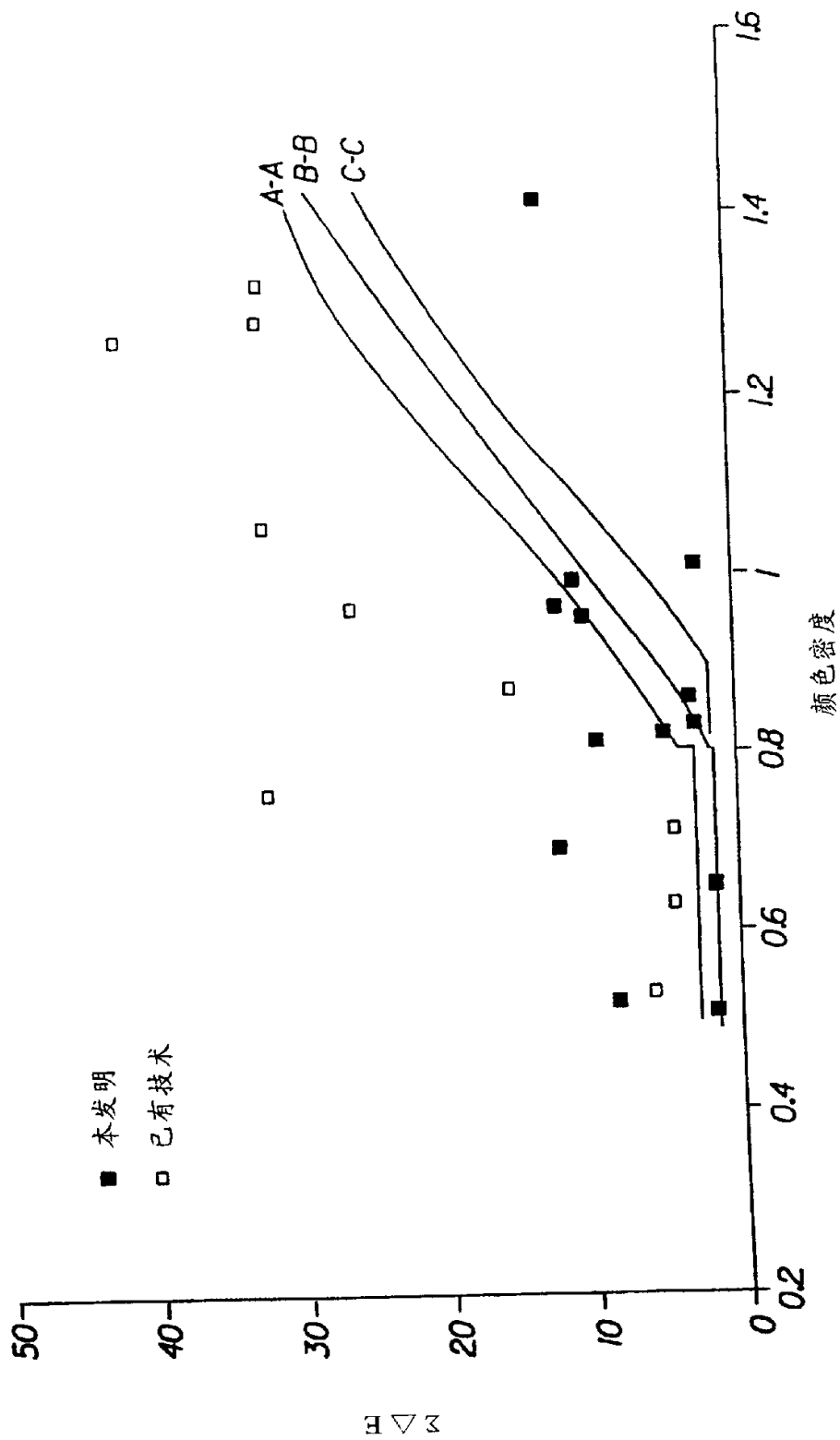


图 4

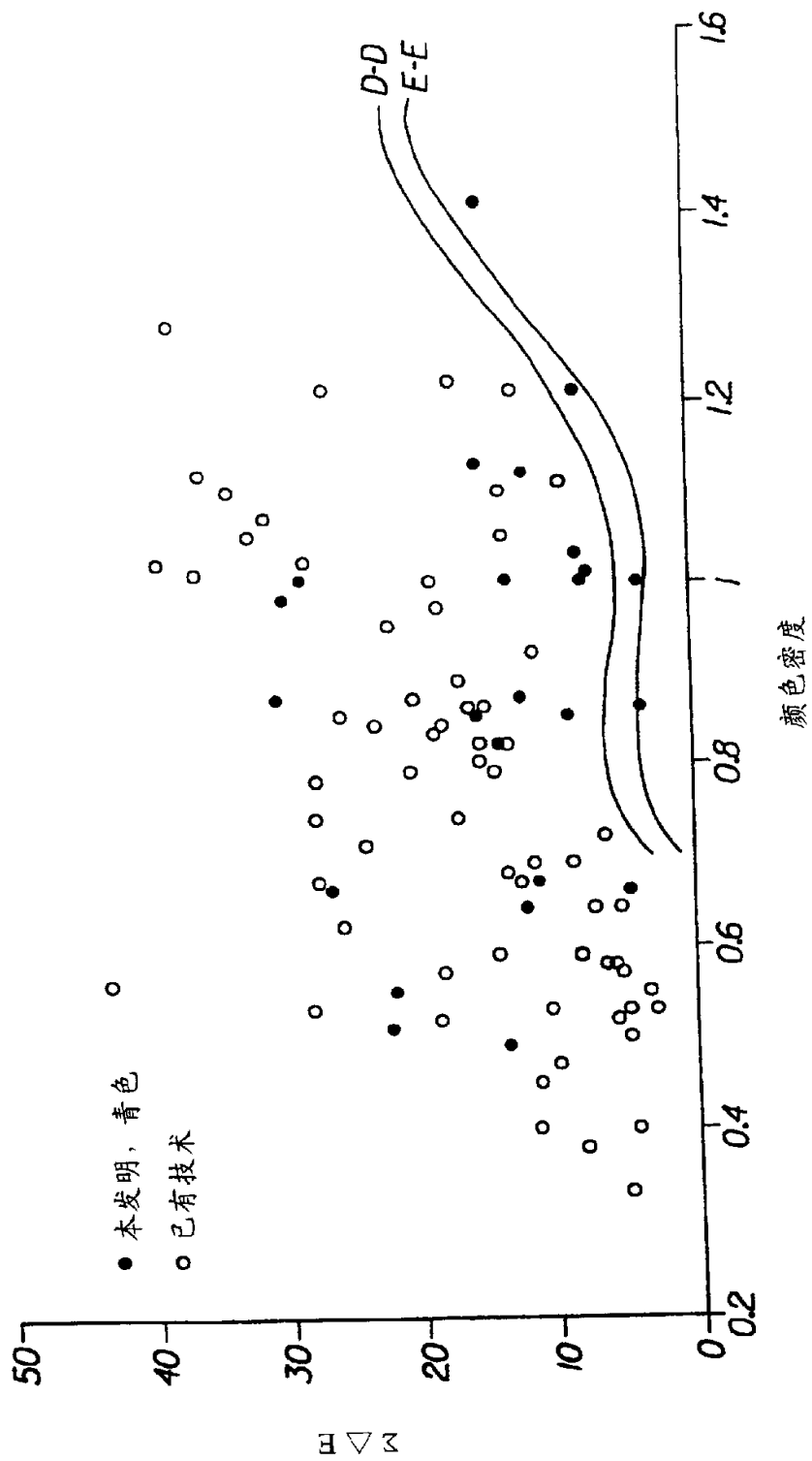


图 5

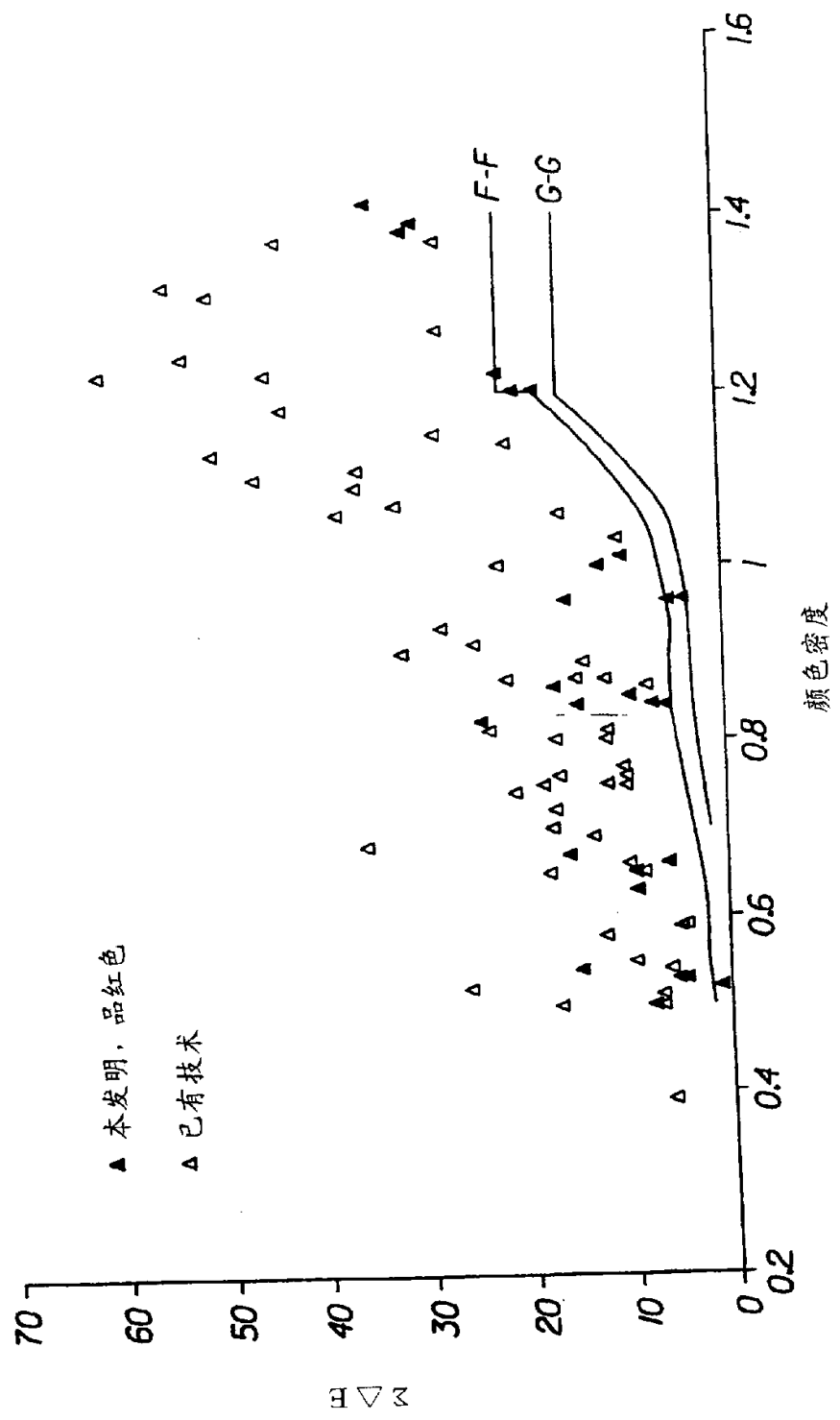


图 6

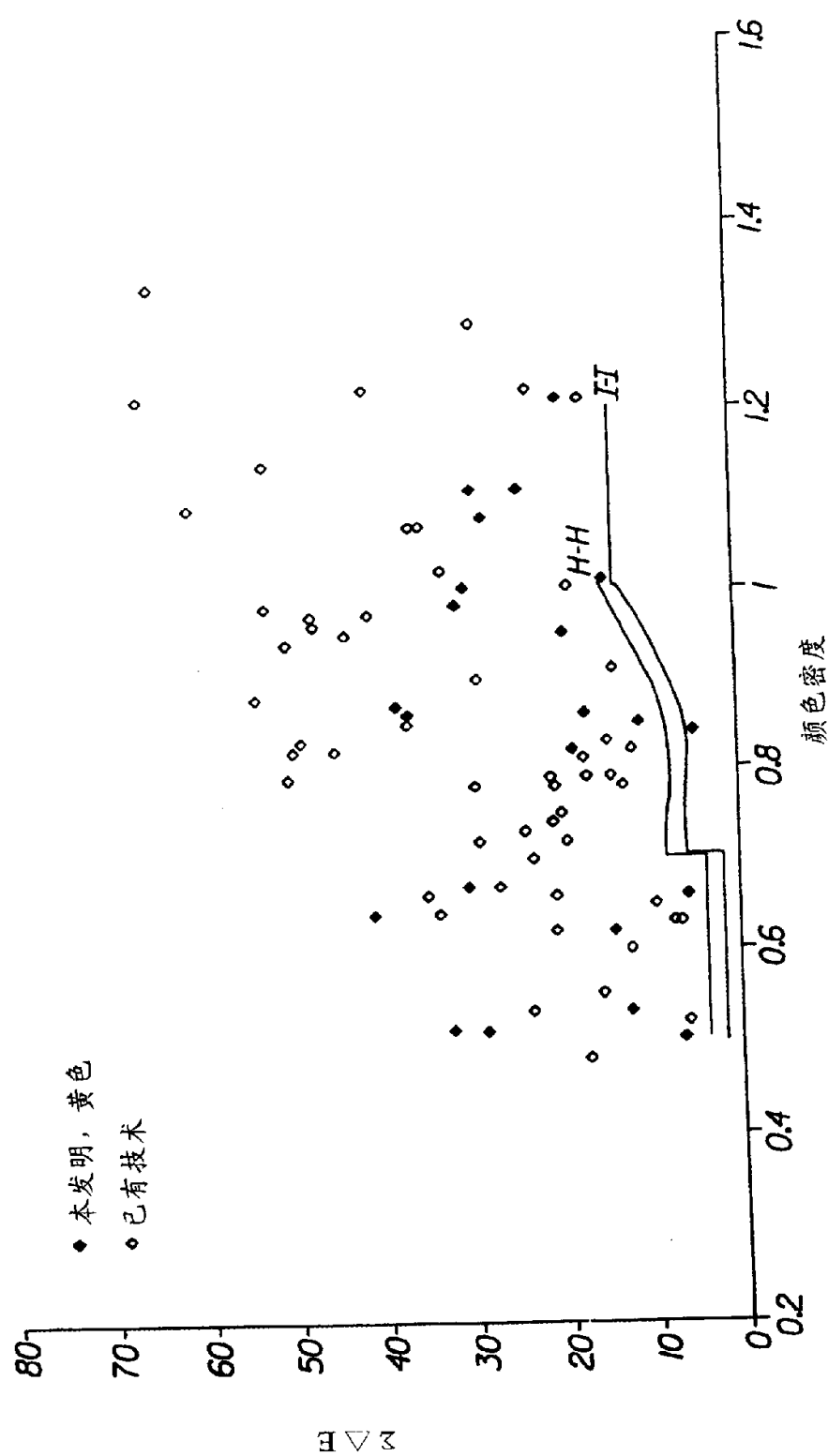


图 7

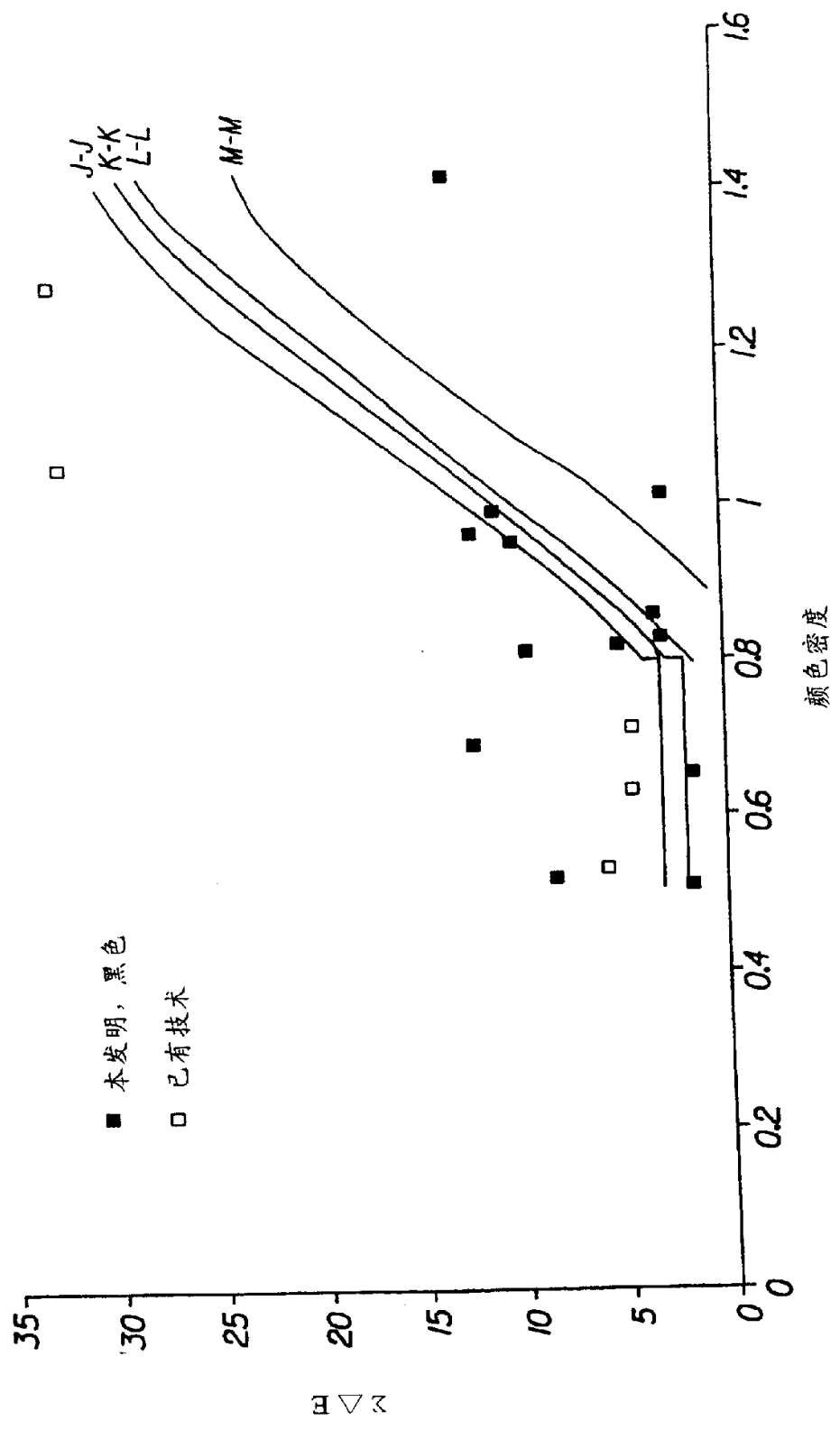


图 8

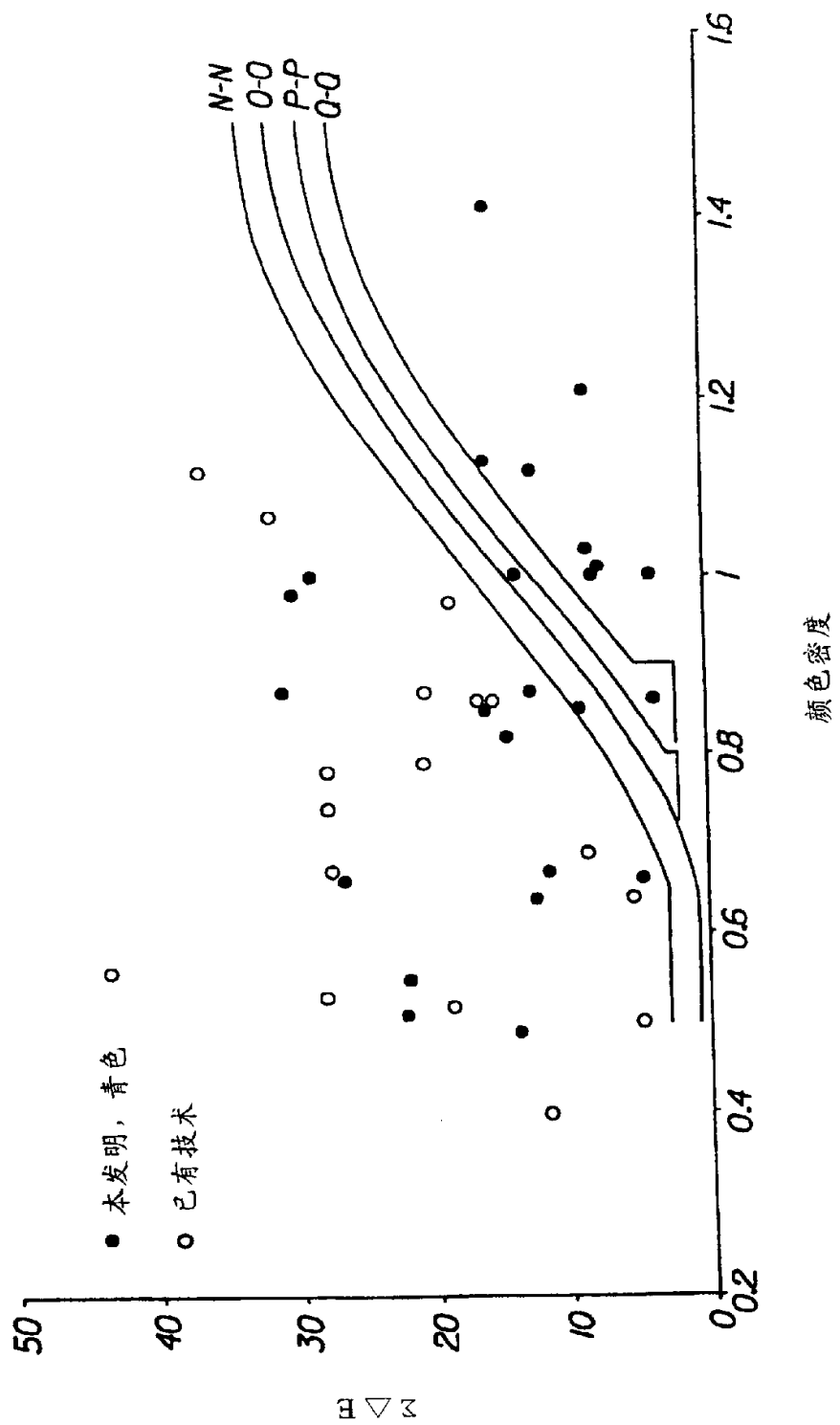


图 9

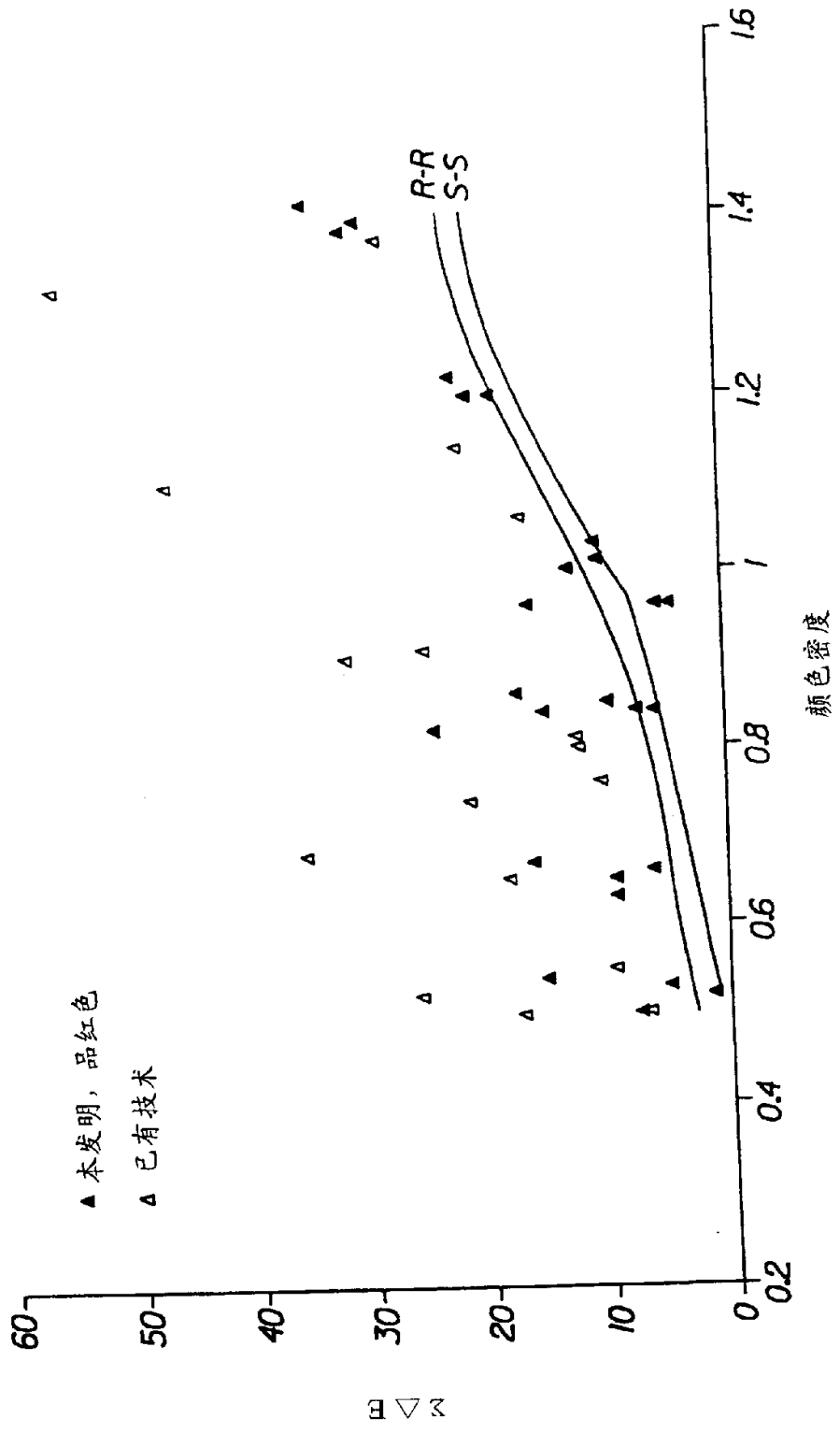


图 10

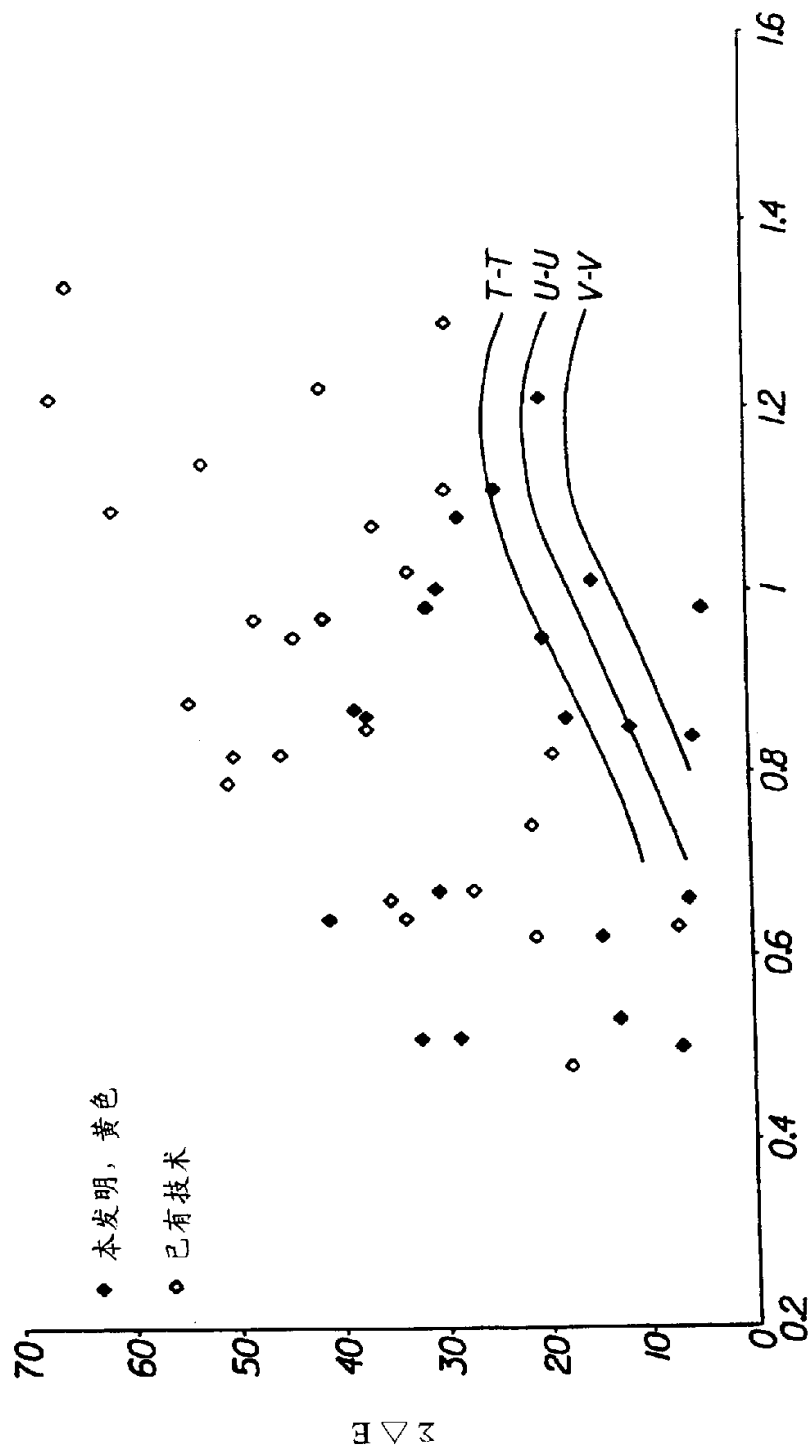


图 11