

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 11/10
//A61L15/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810117.3

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134516C

[22] 申请日 1998.3.4 [21] 申请号 98810117.3
[30] 优先权
[32] 1997.10.15 [33] US [31] 08/949,903
[86] 国际申请 PCT/US98/04145 1998.3.4
[87] 国际公布 WO99/19410 英 1999.4.22
[85] 进入国家阶段日期 2000.4.13
[71] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 W·K·邓希 M·L·布朗
审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 包含印刷图象的弹性绷带
[57] 摘要

本发明涉及油墨组合物，它包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的不含聚乙烯的水性分散体。该组合物较好还包含能交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。该组合物可用于印刷在软质或弹性基材上。这些油墨组合物显示出提高的耐用性尤其是耐磨性，在拉伸过程中的耐磨性和防水性。

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

-
1. 一种包含印刷图象的弹性绷带，其特征在于印刷图象是由包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的不含聚乙烯的水性分散体的油墨组合物制成的。
 - 5 2. 如权利要求 1 所述的弹性绷带，其中至少一种油墨组合物还包含交联剂，用于交联氨基甲酸酯聚合物。
 3. 如权利要求 1 所述的弹性绷带，其中绷带还包含垫。
 4. 如权利要求 3 所述的弹性绷带，其中将图象印刷在垫上。
 5. 如权利要求 1 所述的弹性绷带，其中绷带包含软质或弹性基材。
 - 10 6. 如权利要求 5 所述的弹性绷带，其中软质或弹性基材选自聚氨酯、弹性聚乙烯、低密度聚乙烯和非织造弹性体卷材。
 7. 如权利要求 1 所述的弹性绷带，其中油墨组合物包含水基氨基甲酸酯聚合物和交联水基氨基甲酸酯聚合物的交联剂。

包含印刷图象的弹性绷带

5 发明的领域

本发明涉及印刷油墨组合物，本发明尤其是涉及用于软质或弹性基材的印刷油墨。

发明的背景

10 软质或弹性的基材有各种广泛的应用。例如，带、绷带、覆盖物、标签、食品包装等通常是由软质或弹性的基材制得。压敏粘合剂卷材（pressure-sensitive adhesive webs）是用于制造连接、修理、掩蔽、密封、接合、保护、增强、识别所用的带以及作为织物的部件或用于家庭装饰物件的软质或弹性基材的一个例子。压敏粘合剂卷材通常用作墙壁等的覆盖物。软质或弹性的基材一般是从诸如
15 聚酯、聚乙烯、聚氨酯、聚丙烯、非织造弹性体卷材（如那些在 Meyer 等的美国专利 5,230,701 中所披露的）和离子交联聚合物等材料制成。

在软质或弹性基材的许多应用中，希望在暴露的表面上，通常在具有涂覆粘合剂的表面的基材的不含粘合剂的一面上印刷上信息或图案。油墨一般包括硬的蜡状组分，所以当将其印刷到软质的表面尤其是弹性表面上时，油墨的完整性就
20 成为一个问题。例如，许多油墨在印刷到软质表面上时会破裂或以其它方式断裂，故许多软质表面将无法很好地与油墨粘合。而且，当印刷到多孔弹性（例如由 Meyer 等在美国专利 5,230,701 中所述的基材）或软质表面上时，保持油墨的完整性就成为一个问题。许多类型的油墨都不能很好地粘合到多孔弹性或软质的基材上。由于表面的软质性或表面的多孔性而造成的油墨破裂会降低油墨的耐用性。另外，
25 当将某些常用的油墨用于印刷时，油墨往往会擦到邻接的表面处（例如当软质或弹性的基材用粘合剂涂覆，而另一面用低粘合的背面涂胶（LAB）涂覆时），或者完全磨损或控制印刷表面，这例如可能在某些带如包装带或绷带上发生。

在通常的处理步骤中，将压敏粘合剂卷材绕到一个辊上，使涂有粘合剂的一面与不涂粘合剂的一面相邻接触，卷材在使用前解绕。为了便于这种辊的解绕，通常
30 用合适的“低粘合”或防粘涂料（通常称为低粘合背涂剂（low adhesion backsize）或 LAB）涂覆卷材的不含粘合剂的一面。这些涂料并不有助于耐磨性达很高的程度，

尤其是对于基材处于长期的磨损、弯曲、高温等的应用。

具有低擦去性能的油墨在已有技术中是已知的。曾试图通过加入天然或合成的蜡状材料来改进油墨，但当用在压敏粘合剂卷材筒时这些添加剂往往会迁移到粘合剂中或在轻微的摩擦下就易于被擦去。通过加入蜡或树脂来控制油墨的耐用性。含有蜡的油墨能显示出改进的耐擦伤性、防滑性和防水性。受控的细小粒度的蜡可以连同颜料一起混合或研磨到批料中或者在最终的共混操作过程中加入。或者，可以将蜡分散或熔化到清漆和/或溶剂中并将这些物质加到油墨中，这样蜡就可以混合成“蜡介质”。

通常已知的是由各个蜡所赋予的非摩擦特性随特定蜡的粒度和硬度以及熔化温度而变。然而，在油墨中加入蜡以便为油墨赋予非摩擦特性的这种做法会引起其它问题，尤其是对于印刷的软质或弹性基材。例如，用蜡时，在印刷的软质或弹性表面上由于摩擦所产生的热量和移动会使膜中的颗粒滚成球形并产生未印刷的区域。增加加入的蜡量来改进耐磨性会产生与印刷油墨的硬度和光泽有关的问题。在油墨中加入蜡几乎总是降低其光泽，而有光泽的印刷图象往往变得较易看见，因此对许多应用来说较为适宜。另外，使用某些蜡如微晶蜡或聚四氟乙烯蜡是昂贵的，从而使制造过程的费用提高。

合成蜡如聚乙烯蜡和聚四氟乙烯蜡可用于油墨工业。这种蜡通常作为“非摩擦”或“滑移”介质加入。这种介质一般是蜡在加入油墨配方中的相容的油墨溶剂、油或树脂中的细小分散体。由聚四氟乙烯粉末制成的蜡可以用在各种印刷油墨中，但它尤其可用于热固着油墨中，其中干燥设备的温度不会使它们软化或熔化。聚四氟乙烯基的蜡也可以搅拌到成品油墨中，以改进耐磨性和抗擦伤性。然而，聚四氟乙烯蜡的相对成本对许多应用来说是过高的。

术语“耐磨性”可以用在油墨技术中是指油墨最大程度地减少其对印刷板（例如在凹版印刷过程中所用的那些）的损害的能力。例如 Krishnan 等的美国专利 5,173,111 中披露了一种耐磨的印刷油墨，其中加入烷氧基化的二碱式磷酸酯和二烷基磺基琥珀酸酯的碱金属盐作为减少对印刷板磨损的手段，从而减少了为板重制表面的需求。

或者，耐磨性也可以用在油墨技术中是指油墨组合物抵抗在印刷基材上磨损的能力。例如，美国专利 4,704,163 使用了一种合成聚合的低粘合背涂化合物，如聚乙烯基 N-十八烷基氨基甲酸酯作为胶版印刷油墨的添加剂以便在带退卷时保护卷带上的印刷不会脱去。

Santiago 的美国专利 4,337,183 披露了一种包含聚氨酯和聚乙烯树脂的印刷组合物。在此组合物中的聚氨酯用作润滑助剂的硬树脂粘合剂。尽管 Santiago 指出该组合物可用于印刷到金属或塑料上,但该组合物不能用于许多软质的基材并且不能用于弹性基材。

5 所以仍然需要适用于软质或弹性基材的费用合理的耐磨的油墨。

附图的简要说明

图 1 是用于在软质或弹性基材上的本发明油墨组合物的横截面图。

图 2 是带有用本发明油墨组合物和方法印刷的图象的透明的弹性体型绷带。

10

发明的概述

本发明涉及用于印刷在软质或弹性基材上的油墨组合物。该油墨组合物具有由耐磨性(包括拉伸后的耐磨性)测定的改进的耐用性。在本发明较好的油墨组合物中,该油墨组合物包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的不含聚乙烯的水性分散体。该油墨组合物较好地还包含能交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂,在一个实例中,颜料颗粒包含白色颜料。在一个实例中,颜料包括最少约占油墨组合物 1 重量

15 的颗粒。该油墨组合物可用于各种印刷方法,包括胶版印刷。

本发明也涉及这样的油墨组合物,它包含颜料、氨基甲酸酯聚合物颗粒和用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂的稳定的不含聚乙烯的水性分散体。

20 在本发明的另一个方面中,本发明也涉及一种液体油墨组合物,它包含约占油墨组合物总重量的 1—60 重量%的颜料颗粒,和约占油墨组合物总重量的 5—99 重量%的氨基甲酸酯聚合物颗粒。该油墨组合物较好地还包含小于油墨组合物总重量的约 2.5 重量%的交联剂,该交联剂用于交联聚氨酯。在还有一个实例中,该油墨组合物包含约占油墨组合物总重量的 58—93 重量%的氨基甲酸酯聚合物颗粒。同样较好的是,该油墨组合物包含约占油墨组合物总重量的 5—40 重量%的颜料颗粒和 58—93 重量%的氨基甲酸酯聚合物颗粒。

25

在本发明的另一个方面中,披露了一种改进软质基材上的图象的耐用性的方法,该方法包括将一层含氨基甲酸酯聚合物的组合物涂覆到适用于印刷图象的软质基材上的步骤,其中氨基甲酸酯聚合物所含的未交联形式的数均分子量约为 1,500—50,000。含氨基甲酸酯聚合物的组合物较好是一种含颜料分散体的油墨组合物,

30 在另一个实例中,含氨基甲酸酯聚合物的化合物还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物

的交联剂。在这种实例的一个方面中，含氨基甲酸酯聚合物的化合物涂覆到软质基材上，而后再印刷图象，在还有一个实例中，含氨基甲酸酯聚合物的化合物涂覆在位于软质基材上的图象上。

5 本发明也涉及一种将图象印刷到软质或弹性基材上的方法，该方法包括使用至少一种包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的不含聚乙烯的水性分散体的油墨组合物来印刷图象的步骤。这种方法还可以包括在印刷步骤前将一层含氨基甲酸酯聚合物的组合物涂覆到软质或弹性基材上的步骤。在一个实例中，氨基甲酸酯聚合物所含的未交联形式的数均分子量约为 1,500—50,000，在另一个实例中，涂覆步骤中的含氨基甲酸酯聚合物的化合物还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。

10 油墨组合物较好还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂，较好的是该油墨组合物涂覆在印刷图象的至少一层油墨中。同样较好的是，至少一层油墨包含白色颜料的分散体，这种方法的油墨组合物较好地存在于印刷在图象中的最后一层油墨层中。

在另一种方法中，本发明涉及一种将图象印刷到弹性基材上的方法，该方法包

15 括将第一层油墨印刷到弹性基材上的步骤，所述第一层油墨包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体，再将图象印刷到第一层油墨上，其中距基材最远的最后一层油墨包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体。较好的是，使用非水基的油墨来印刷至少一层油墨，在第一层油墨中的油墨组合物还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。同样较好的是，第一层包含含白色颜料的油墨。

20 在本方法的一个较好实例中，白色颜料的不透明层位于第一层油墨和图象之间。较好的是，用包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体的油墨组合物来印刷图象，并且距基材最远的最后一层油墨还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。在这种方法的一个实例中，用含背涂剂或密封剂的涂层覆盖在图象上，密封剂较好是一种氨基甲酸酯聚合物粘合剂。

25 在这种方法的另一个较好的方面中，将软质或弹性的基材制成绷带。绷带较好地包含弹性基材和吸附剂垫。宜将图象印刷到吸附剂垫上。在这种方法的一个较好的实例中，软质基材选自聚氨酯、弹性体聚乙烯、低密度聚乙烯和非织造弹性体卷材。在另一个较好的实例中，将软质或弹性基材制成气球、标签、胶粘物、弹性片、拉伸带、临时纹身或粘合剂带。

30 在本发明的另一种方法中，本发明涉及一种限制油墨在软质基材上磨损的方法，该方法包括将包含氨基甲酸酯聚合物的水基分散体的组合物施涂到软质表面上

和使用至少一种油墨组合物将图象印刷到组合物上的步骤。较好的是，该组合物是一种包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体和用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂的油墨组合物，印刷步骤中的至少一种油墨组合物包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体和用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。在一个较好的实例中，印刷步骤选自轮转凹印、胶版印刷和照相凹版胶印，在另一个较好的实例中，软质基材选自聚氨酯、弹性体聚乙烯、低密度聚乙烯和非织造弹性体卷材。在这种方法的一个方面中，组合物包含水基颜料，而水基颜料较好是一种白色颜料。

在本发明的另一个方面中，本发明涉及一种宜通过将包含载液、水基颜料分散体和水基氨基甲酸酯聚合物的各组分混合制得的油墨组合物，其中各组分是充分相容的，以便形成稳定的分散体。该油墨组合物较好包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂，而氨基甲酸酯聚合物包含数均分子量约为 1,500—50,000 的未交联形式的聚氨酯。

本发明也涉及一种包含印刷图象的弹性体绷带，其中该印刷图象是从至少一种包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体的油墨组合物制成的。该至少一种油墨组合物较好还包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂，而绷带较好还包含垫。当绷带包含垫时，图象宜印刷在垫上。

发明的详细描述

本发明涉及一种印刷油墨组合物和使用本发明油墨的印刷方法以及改进油墨在印刷的软质基材或印刷的弹性基材上的耐用性的方法，所述基材如膜层压片，尤其是薄膜层压片如带、绷带、食品包装、织物上的涂层等。软质或弹性基材可以从包括聚酯、弹性体聚乙烯、低密度聚丙烯、离子交联聚合物和聚氨酯在内的各种材料制成。本文所用的油墨耐用性是指改进的耐磨性、拉伸和变形下油墨耐用性以及改进的防水性。弹性基材是指在至少一维上可以被拉伸或变形达至少超过其长度的 5 % 的基材。

在本发明的第一个实例中，本发明包含印刷油墨组合物。在一个实例中，本发明的印刷油墨组合物包含颜料和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体。该印刷组合物较好包含颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的不含聚乙烯的分散体。在此实例的一个较好的方面中，该组合物还包含位于油墨组合物各层中和在各油墨层之间或在油墨和基材之间的用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。本发明所

用的术语“稳定的”是指氨基甲酸酯聚合物作为含颜料的分散体形式存在的能力。不稳定的油墨分散体往往会聚集或凝聚，而稳定的分散体可以颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的可悬浮混合物的形式存在。

如本发明所披露的，尽管氨基甲酸酯聚合物曾用作研磨颜料的材料，但这些氨基甲酸酯聚合物是有助于颜料分散的硬材料并且不可从用于将组合物粘结到弹性基材上的较软的氨基甲酸酯聚合物制得。本发明的氨基甲酸酯聚合物较好是具有肖氏 A 硬度计（型号为“A-2”，Shore Instrument and Manufacturing Co., NY）值，使用 ASTM D-2240 测得的该值小于约 35，该值较好大于约 5。为本发明的目的起见，氨基甲酸酯聚合物在其与颜料最初混合后以含颜料的分散体的形式稳定至少约 6 小时，较好在它们最初混合后稳定至少约 8 小时。

本文所用的术语“胶乳”是指合成橡胶或聚合物的乳液或悬浮液。本文所用的术语“聚氨酯粘合剂”是指具有粘合剂性能如优良的剪切和剥离结果（即至少约 100 克/2.54 厘米）的粘合剂。本发明所用的术语“油墨组合物”是指适用于将油墨印刷到基材上的组合物，其中该组合物包含可见的颜料。本文所用的术语“氨基甲酸酯聚合物的活性颗粒”是指氨基甲酸酯聚合物颗粒在交联剂存在下进行交联的能力。

氨基甲酸酯聚合物是已知的并且可商购用作粘合剂。适用于本发明的氨基甲酸酯聚合物较好包含数均分子量约为 1,500—50,000 的未交联形式的聚合物的水性悬浮液（即胶乳），本发明交联形式的氨基甲酸酯聚合物的数均分子量较好约为 50,000—10,000,000 或更高。该聚合物的粒度通常约为 0.01—0.25 微米，较好约为 0.01—0.10 微米。一般来说，以氨基甲酸酯聚合物的重量为基准，氨基甲酸酯聚合物较好包含小于约 60 重量%的聚合物固体，较好大于 30 重量%的聚合物固体，一般约为 30—60 重量%。同样较好的是，本发明所用的聚氨酯颗粒的密度较好大于 8.1 磅/加仑，较好小于约 8.4 磅/加仑。

通常，本发明有用的氨基甲酸酯聚合物包括单组分与水相容的聚氨酯以及与水相容的聚氨酯的共混物。可用于本发明的各种聚氨酯在已有技术中都是已知的。它们包括，但不局限于在下述专利中所披露的聚氨酯分散体粘合剂，Kucera 的美国专利 4,540,633、Scriven 等的美国专利 4,147,679、Wolfrey 的美国专利 4,301,053 和 Holmbach 等的美国专利 4,433,095 和 4,663,377。氨基甲酸酯聚合物较好是水基聚氨酯粘合剂，较好的氨基甲酸酯聚合物是那些购自 H. B. Fuller Co., (St. Paul, MN) 并且是 Rolando 的美国专利 5,494,960 和 5,532,058 研究的聚合物。

氨基甲酸酯聚合物所具有的粒度较好是不会明显影响印刷形式的油墨的最终清晰度。氨基甲酸酯聚合物较好是适用于很好地干粘、粘结到基材上，提供优良的清晰度并容易适应自动化操作。而且，较好的氨基甲酸酯聚合物能允许颜料与氨基甲酸酯聚合物以水性，或基本上是水性分散体的形式进行共分散。若需要水基油墨，
5 则必需使用水基或与水相容的聚氨酯乳液。溶剂可以存在于分散体中，只要它们促进或不干扰稳定分散体的配制。例如，水性分散体可以包含极性溶剂（包括醇），只要分散体保持水溶液的特性。

由于氨基甲酸酯聚合物的分散体是从小颗粒的聚氨酯制得的，故交联剂可用于交联氨基甲酸酯聚合物分子并防止聚氨酯的再分散和油墨的不粘合。交联剂较好是
10 化学交联剂，并且较好的交联剂是那些能与聚合物中的官能团反应形成交联氨基甲酸酯聚合物粘合剂的交联剂。特别合适的交联剂包括氨基塑料树脂、甲醛、酚醛树脂、烷氧基硅烷、有机多异氰酸酯、碳二亚胺材料等。较好的交联剂包括多官能氮丙啶如 XR2990 交联剂（H.B. Fuller Co., St. Paul, MN）、异氰酸酯如 WD 6318（1,6-己二异氰酸酯，H.B. Fuller Co.），多异氰酸酯如 WD 6314（H.B. Fuller Co.）
15 等。在油墨组合物中存在交联剂可以改进耐水性和耐醇性。尽管由于加入了氨基甲酸酯聚合物而使本发明的油墨组合物具有改进的耐用性，但加入与所选的氨基甲酸酯相容的交联剂还可以更好地改进耐用性和耐磨性。

为了本发明的目的起见，以油墨组合物的最终湿重量为基准，在油墨组合物中所加入的氨基甲酸酯聚合物颗粒的量约为 5—99 重量%，较好约为 20—99 重量%，
20 最好约为 58—93 重量%。

本发明的油墨组合物较好包含至少约占油墨组合物重量的 1% 的颜料颗粒，较好包含小于最终油墨组合物重量约 60% 的颜料颗粒。这就是说，油墨组合物可以略微着色或具有强的颜料颜色。当油墨组合物不作为冲淡剂而作为振动油墨来使用时，该油墨组合物较好包含最高约占最终油墨组合物 60% 的颜料颗粒，更好包含
25 最高约占最终油墨组合物 40% 的颜料颗粒。氨基甲酸酯聚合物在组合物中的量较好至少约占最终油墨组合物的 5 重量%。氨基甲酸酯聚合物可以与颜料一起加入重新制造出油墨组合物，或者氨基甲酸酯聚合物可以加到已有的油墨中以提高油墨的耐用性。

在本发明印刷油墨组合物的分散体中的液体较好是液体组分或各组分的混合物，它用作印刷油墨颜料颗粒的水性分散和承载介质，它也可赋予印刷油墨以合适的流变性能如塑性、流动性、粘度等。分散体中的液体量一般约占最终油墨组合物
30

的 30 重量% (即以最终油墨组合物的重量计) 至 93 重量%。鉴于本发明所披露的内容, 那些本领域的普通技术人员将会明白有各种颜料、分散体液体和氨基甲酸酯聚合物的组合能制成适用于印刷在软质或弹性基材上的油墨组合物。

在颜料组合物中加入氨基甲酸酯可以获得粘性的悬浮液。颜料的填充量高, 如
5 为油墨组合物的 30 重量%以上时可以获得用于胶版印刷和凹版印刷的太粘的组合物。这种颜料填充要求稀释整个混合物。相反, 可以在较高的粘度下使用丝网印刷和活版印刷油墨, 而不会损害那些印刷过程。可以使用已有技术中已知的各种方法来测试粘度, 较好的粘度测量法可以采用 ASTM Designation D 1084-88 “粘合剂粘度的标准测试法”。通常, 用于胶版印刷应用的油墨组合物的粘度较好约为 50—
10 200 厘泊, 但用于凹版印刷时, 油墨的粘度也可以小于 50 厘泊。

除本发明之外, 印刷油墨组合物各组分实质上是常规的。如上所述, 用于制造分散体的液体实质上主要是水性的; 然而, 除了水之外的溶剂也可以包含在分散体中。

本发明有用的颜料包括有机和无机颜料, 它们包括, 但不局限于单芳基黄
15 (monoarylide yellows)、二芳基黄、吡唑啉酮类、苯并咪唑啉酮类 (bezimidazolones)、甲苯胺红、萘酚红、立索玉红类 (lithol rubines)、酞菁蓝和酞菁绿、炭黑、二氧化钛、硫化锌、碳酸钙、陶土等。较好的油墨组合物包括可以商购的水基颜料, 它们包括, 但不局限于购自 Werneke (Plymouth, MN)、Akzo Nobel Inks (Longhorne, PA)、Arcar (West Chicago, Ill) 和 Colorcon, Corp.
20 (West Point, PA) 的水基油墨。

一般来说, 印刷油墨组合物也可以包含粘合剂, 例如松香和/或树脂如木松香、树脂酸金属盐、马来酸改性的松香和树脂, 它们例如是, 但不局限于酚醛树脂、醇酸树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸类和甲基丙烯酸类树脂等。印刷油墨也可以包含油 (如豆油)、增塑剂、天然和/或合成蜡、干燥剂、增量剂等。

25 本发明的油墨组合物具有改进的耐用性。与不含交联或未交联的氨基甲酸酯聚合物的配方相比, 该油墨组合物较好是耐磨的, 在拉伸或变形时显示出耐磨性并具有改进的防水性。可以用各种方法如采用 Sutherland Rub Tester (Danilee, Co., San Antonio, TX) 来测量耐磨性。有各种可以采用 Sutherland Rub Tester 来进行耐磨测试的方法, 较好的方法列举于实施例 3 中。采用 Sutherland Rub Tester
30 的 ASTM 标准测试法也可以利用来作为 ASTM D 5264。可以利用其它的耐磨测试, 其它耐磨测试法的例子包括, 但不局限于 Taber Abraser (Taber Industries,

Tonawano, NY), 它例如是采用用 Taber Abraser 的有机涂层耐磨性的 ASTM 标准测试法 (ASTM Designation D 4060-95)。在另一种方法中, 可以采用手指摩擦试验来测试涂覆在软质或弹性基材上的本发明油墨组合物的耐磨性, 这种方法例如例举于实施例 4 中。本发明油墨组合物所用的术语“耐磨性”是指本发明的油墨组合物在实施例 3 的条件下能经得起置于 Sutherland Rub Tester 下至少 6 次循环, 在印刷图象上的缩减小于约 25%, 或者在如实施例 4 所提供的条件下能经得起手指摩擦试验至少约 2-4 小时, 在印刷图象上的缩减小于约 25% (例如, 用肉眼观察或用能测定印刷密度损失的光密度计来进行测量)。

本发明的油墨可以用在各种印刷过程中, 它们包括, 但不局限于照相凹版胶印、轮转凹印和胶版印刷以及丝网印刷和旋转丝网印刷。由于聚氨酯的极有弹性和低表面能, 所以对在薄而透明的软质或弹性聚氨酯上的胶版印刷提出了一个挑战。为此, 使用本领域已知的方法可以对软质或弹性表面进行电晕处理, 以改进基材的表面能。由于大部分胶版印刷板是由聚氨酯制成的, 故不可以在油墨中使用溶胀聚合物的溶剂, 不使颜料和粘合剂牢固地固着在基材上。提高固着性的同样的溶剂将破坏胶版印刷板。必需以另一种方式来使油墨粘附。本发明通过在置于基材上的一层或多层油墨中使用聚氨酯粘合剂混合物可以有利于达到固着。

使用胶版印刷或各种其它印刷法采用一种或多种包括本发明那些组合物和特定印刷法所用的各种颜色的各种标准油墨组合物在内的相继的油墨组合物可以直接来印刷软质或弹性表面。或者, 首先可以用本发明略微着色的油墨组合物来处理表面。

现在参照图 1, 较好地将本发明制得的第一层油墨 12 加到弹性基材上来印刷软质或弹性基材 10。第一层宜包含氨基甲酸酯交联剂, 第一层油墨较好是略微着色的。略微着色较好是由于在油墨组合物中存在白色颜料。油墨组合物所用的术语“略微着色”是指颜料的量小于最终油墨组合物重量的约 10%, 颜料的量较好小于最终油墨组合物重量的约 5%。首先将这种略微着色的油墨组合物加到软质或弹性基材上。含略微着色油墨组合物的油墨组合物较好地包含颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定的水性分散体, 它较好地也包含能交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。该油墨组合物较好地不含聚乙烯。

使用胶版印刷、凹版印刷、照相凹版胶印或其它的印刷法采用本发明的油墨组合物可以来印刷图象如文字或图形。较好是将本发明的第一层油墨 12 直接印刷或涂覆到软质或弹性基材上。当图象是文字时, 第一层 12 较好包含含颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的水性分散体的油墨组合物。当图象是多色图象时, 第一层 12

较好包含白色或略微着色的颜料颗粒，使得当将第一层印刷到基材上时其对肉眼是可见的。该层可以任选地包含用于氨基甲酸酯的交联剂，该层在尺寸上较好地与整个印刷图象相同或略大于印刷图象。直接印刷在基材上的层状油墨组合物宜包含聚氨酯颗粒的水性分散体，它较好也包含交联剂。

5 当图象是多色时，可以将一种或多种颜色的一层或多层油墨放置在第一层上，从而形成一层或多层上色油墨层 14。该油墨层可以使用本发明的油墨组合物制成，或者该油墨可以选自商购的水性或非水性油墨（即非水基油墨）。当油墨层使用本发明的油墨组合物时，该层也可以任选地包含用于氨基甲酸酯的交联剂。用于多色层的油墨组合物较好地包含颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的分散体。施加到图
10 象上的至少最后一层（即距基材最远的一层）油墨的油墨组合物较好地包含用于交联氨基甲酸酯聚合物的交联剂。其它油墨层可以任选地包含氨基甲酸酯聚合物颗粒并且可以任选地包含交联剂。较好的是，油墨面层包含交联剂。本领域的那些普通技术人员将明白，各种层状组合都是可以的，并且本发明所考虑的各种组合将改进软质或弹性基材上图象的耐用性。

15 尽管如图 1 所示，但可以任选采用的是，一层背涂剂或密封剂 16 较好地至少可以加到软质或弹性基材的图象部分上。背涂剂或密封剂是已知的，它们包括，但不局限于聚氨基甲酸乙烯酯，如在 Dahlquist 的美国专利 2,532,011 中所披露的，丙烯酸酯共聚物，如在 Hendricks 的美国专利 2,607,711 中所披露的，丙烯酸酯四元共聚物，如在 Luedke 等的美国专利 3,011,988 中所披露的，或合适的氟化物，
20 如在 Dixon 的美国专利 3,318,852 中所披露的，或者它们的混合物。尽管背涂剂层并不显著地影响图象的耐磨性或耐用性，但若采用热封法时，背涂剂或密封剂层 16 能保护油墨。也可以任选地加入聚氨酯密封剂如聚氨酯粘合剂，它包括那些薄膜层压粘合剂的 HYDROFLEX 系列（H.B. Fuller Co., Paul, MN），将其作为印刷图象上的透明层。另外，若需要无光泽的成品，则可以在最后一层油墨或透明层中加入消
25 光剂。

图 2 是含有软质或弹性基材的绷带 20 的图。绷带 20 包含印刷图象，在这种情况下它是印刷的 8-球形的图象 22，其中该印刷图象是使用包含颜料颗粒和氨基甲酸酯聚合物颗粒的稳定水性分散体的油墨组合物制成的。位于软质基材上的第一种油墨组合物较好地包含水基氨基甲酸酯聚合物和可以交联水基氨基甲酸酯聚合物以
30 进一步提高耐水性的交联剂。第一层油墨宜印刷在大小至少是整个印刷图象或较好是略大于整个印刷图象的区域内。在此层上印刷一层或多层油墨，获得印刷图象。

当制造多色图象时，第二层可以是白色油墨，尤其当弹性基材是透明的并且在诸如用绷带时，图象较好位于吸附剂垫上的中心处。用于制造图象的其它油墨是标准商购油墨或者是按本发明制得的油墨。

有各种可以用本发明的油墨组合物印刷的其它软质或弹性基材。其它例子包括，但不局限于气球、胶粘物、标签、临时纹身、由软质或弹性材料制成的手套、拉伸带、和各种软质和/或弹性的片、膜、带、包等。

对本发明的特定实例将作详细描述，并且在本发明权利要求书所限定的范围内可以参考其作出变化。对本领域的那些技术熟练者来说有各种替换的技术和方法可以利用，这些技术和方法同样可以使人们成功地完成如权利要求书中所限定的指定的发明。

实施例 1

各种含有聚氨酯分散体的油墨组合物

制备并测试各种油墨组合物。所有的百分数均基于油墨组合物的最终重量按重量/重量表示。

油墨 A

80%FM 4000-II UFR 黑色油墨 (Werneke Ink, Plymouth, MN)

19.6%HYDROFLEX WD-4007 聚氨酯分散体 (H.B. Fuller Co., St. Paul, MN)

20 0.4%HYDROFLEX XR-2990 交联剂 (H.B. Fuller Co.)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4007 氨基甲酸酯聚合物的涡流中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。同样在中等剪切搅拌下将 20 克所得的混合物加到 80 克油墨中。将所得的油墨用装有 200 Anilox 计量辊的 Pamarco 手工打样机 (Pamarco, Inc., Roselle, NJ) 涂覆到电晕处理过 (42 达因/厘米²) 的聚氨酯弹性膜上。作为对比，以相同的方式将 100%FM 4000-II UFR 黑色油墨 (对比油墨 I) 涂覆到同样的膜上。

油墨 B

80%FM 4000-II UFR 黑色油墨 (Werneke)

30 19.6%HYDROFLEX WD-4008 聚氨酯分散体 (H.B. Fuller Co.)

0.4%HYDROFLEX XR-2990 交联剂 (H.B. Fuller Co.)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4008 氨基甲酸酯聚合物的涡流中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。同样在中等剪切搅拌下将 20 克所得的混合物加到 80 克油墨中。将所得的油墨用装有 200 Anilox 计量辊的 Pamarco 手工打样机涂覆到电晕处理过（42 达因/厘米²）的聚氨酯弹性膜上。作为对比，以
5 相同的方式将 100%FM 4000-II UFR 黑色油墨（对比油墨 I）涂覆到同样的膜上。

油墨 C

80%HYDROFOIL Dense Black 油墨#1256 (Akzo Nobel Inks Corp., Langhorne PA)

10 19.6%HYDROFLEX WD-4007 聚氨酯分散体 (H.B. Fuller Co.)

0.4%HYDROFLEX XR-2990 交联剂 (H.B. Fuller Co.)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4007 氨基甲酸酯聚合物的涡流中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。同样在中等剪切搅拌下将 20 克所得的混合物加到 80 克油墨中。将所得的油墨用装有 200 Anilox 计量辊的 Pamarco 手工打样机涂覆到电晕处理过（42 达因/厘米²）的聚氨酯弹性膜上。作为对比，以
15 相同的方式将 100%HYDROFOIL Dense Black 油墨#1256（对比油墨 II）涂覆到同样的膜上。

油墨 D

20 80%HYDROFOIL Dense Black 油墨#1256 (Akzo Nobel Inks Corp.)

19.6%HYDROFLEX WD-4008 聚氨酯分散体 (H.B. Fuller Co.)

0.4%HYDROFLEX XR-2990 交联剂 (H.B. Fuller Co.)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4008 氨基甲酸酯聚合物的涡流中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。同样在中等剪切搅拌下将 20 克所得的混合物加到 80 克油墨中。将所得的油墨用装有 200 Anilox 计量辊的 Pamarco 手工打样机涂覆到电晕处理过（42 达因/厘米²）的聚氨酯弹性膜上。作为对比，以
25 相同的方式将 100%HYDROFOIL Dense Black 油墨#1256（对比油墨 II）涂覆到同样的膜上。

油墨 E

30 略微着色的油墨组合物：

93.3%H. B. Fuller WD-4006 氨基甲酸酯聚合物

1.9%XR-2990 交联剂 (H. B. Fuller Co.)

4.8%FLEXIVERSE II WFD-5006 白色颜料分散体 (Sun Chemical Corp., Amelia
OH) 或 4.8%在不同颜色分散体中的油墨 (Sun Chemical or Colorcon, West Point,
5 PA)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4006 氨基甲酸酯聚合物的涡流
中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。加入 FLEXIVERSE WFD-5006 白色颜料
分散体并混合到外观均匀。将此油墨印刷成在所有来自 400 Anilox 辊的印刷区域
下的固体掩蔽图象。在此所用的术语 “Anilox” 是指用于将油墨计量到胶版印刷压
10 机的印版滚筒上的雕刻钢辊。

油墨 F

白色油墨:

81.7%H. B. Fuller WD-4006 氨基甲酸酯聚合物

15 1.6%H. B. Fuller XR-2990 交联剂

16.7%FLEXIVERSE II AFD-5006 白色颜料 (Sun Chemical Corp.)

在中等剪切搅拌下将 XR-2990 缓慢地加到 WD-4006 氨基甲酸酯聚合物的涡流
中。在 XR-2990 完全加入后继续混合 1 分钟。加入 FLEXIVERSE WFD-5006 白色颜料
分散体并混合到外观均匀。将此油墨印刷成在所有来自 400 Anilox 辊的印刷区域
20 下的固体掩蔽图象。

油墨 G

76.9%H. B. WD-4007 氨基甲酸酯聚合物

23.1%FLEXIVERSE II WFD-5006 白色颜料分散体 (Sun Chemical Corp.)

25 加入 FLEXIVERSE WFD-5006 白色颜料分散体并混合, 形成均匀的混合物。将
油墨印刷成在所有来自 400 Anilox 辊的印刷区域下的固体掩蔽图象。

油墨 H

66.7%H. B. WD-4007 氨基甲酸酯聚合物

30 33.3%FLEXIVERSE II WFD-5006 白色颜料分散体 (Sun Chemical Corp.)

将所得的油墨用装有 200 Anilox 计量辊的 Pamarco 手工打样机印刷到电晕处

理过 (34 达因/厘米²) 的聚氨酯弹性膜上。印刷油墨以说明可以使用较高填充量的颜料, 不会干扰胶版印刷过程。

油墨组合物 E、F 和 G 的印刷方法:

使用 8 工段的胶版印刷压机。工段 1 使用白色油墨组合物 E, 工段 2 使用组成
5 为 F 和 G 的组合物, 工段 3 至 6 采用带有 100 条线丝网胶版印刷板的 400-600 Anilox
辊而彩印青色、品红、黄色和黑色 Colorcon No-Tox 溶剂 (非水性) 基的油墨, 通
常是醇或二醇基的油墨 (Colorcon), 工段 7 和 8 可用于视转变过程所需的面涂。

实施例 2

10 聚氨酯油墨组合物和使用印刷法

在本实施例中, 将放在位于纸衬里上的硅氧烷剥离表面上的聚氨酯膜用作基
材。

首先用包含 93.3%HB Fuller HYDROFLEX WD 4006、1.9%HB Fuller HYDROFELX
XR 2990 和 4.8%Sun Chemical FLEXIVERSE II White WFD-5006 的着色组合物印
15 刷聚氨酯膜 (较好是 ESTANE 58309 聚氨酯树脂的 1.2 密耳 30 微米的膜, B.F.
Goodrich, Cleveland, OH) 或按 Heinecke 等的美国专利 5,531,855 制得的载体装
饰片。这样来放上着色油墨, 使其超出印刷区域。将 81.7%HB Fuller HYDROFLEX
WD4006、1.6%HB Fuller HYDROFLEX XR 2990 和 16.7%Sun Chemical FLEXIVERSE II
White WFD-5006 的白色油墨施涂到略小于位于底涂层上的有色印刷区域。所有的
20 油墨百分数均以最终油墨组合物为基准以重量/重量表示。使用标准胶版印刷法将
其它着色油墨印刷成图案或文字。如 Heinecke 等的美国专利 5,531,855 所述, 将
硅氧烷/聚氨酯背涂剂覆盖层施加到印刷产品的整个表面上。

实施例 3

25 油墨组合物的耐磨性测试

使用 Sutherland Ink Rub Tester (Danilee Co., San Antonio Texas) 来测
试耐磨性。该方法提供一种评价样品摩擦损害的定量方法。本实施例中所用的方法
是那些 ASTM-D5264-92 中题为“用 Sutherland Rub Tester 来测量印刷材料的耐磨
性的标准测试法”。对 Sutherland Rub Tester 法作出如下修改。经下述做法来修
30 改 2 磅重物 (8.89 牛顿), 加入 4 层插在摩擦重物各端上 2 片分开的 2" (5.08 厘
米) × 1" (2.54 厘米) × 1/8" (0.3175 厘米) 氯丁橡胶垫之间的 1/32" (0.079 厘

米)×2" (5.08 厘米)×2" (5.08 厘米)的微泡沫乙烯基带 (Microfoam Surgical Tape, Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, MN)。用 1 层微泡沫带覆盖整个 2" (5.08 厘米)×4" (10.16 厘米)的表面。印刷测试图象位于 2 磅 (8.89 牛顿 "N") 重物的中心的 1" (2.54 厘米)×1/2" (1.27 厘米)隆起表面上。在图
 5 象上施加的力为 2 磅/1/2 英寸²或 4psi 或 2.76 牛顿/厘米²。表面的肖氏 A-2 硬度计硬度为 15。

用图象和重物摩擦用约 1-2 毫升/约 40 厘米²的在水中的 0.5%Triton X-100 弄湿的不起毛的 Twill Jean Cloth (购自 Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA, #71750) 区域。一次摩擦的循环是 2 磅 (8.89 N) 重物完全来回
 10 移动一次。将含与不含氨基甲酸酯聚合物以及含与不含交联剂的油墨组合物作比较。结果表明当使用含氨基甲酸酯聚合物的油墨组合物时,耐摩擦性有了很大的改进。

在一个实施例中,采用至少 6 个不同的图象使用按标准胶版印刷法印刷的 Colorcon 油墨将各样品印刷在 B.F. Goodrich #58309 聚氨酯膜上。结果总结为产生显著和明显图象磨损 (如上所述通常直到图象密度减少至少约 25%) 时的循环
 15 数。

印刷到诸如 Heinecke 等的美国专利 5,531,855 所述的弹性基材上之后,测试所有的图象。

油墨	循环
仅是 Colorcon 油墨印刷的图象	10-20
印刷后加热到 95℃以将油墨固定在 基材上的油墨	20-25
在 Colorcon 印刷图象下的油墨 E (同上)	80-150

20 印刷图象对湿摩擦的耐受力高于不含氨基甲酸酯聚合物基油墨组合物所达到的最佳印刷油墨粘合力的 4 倍。

实施例 4

使用手指摩擦试验测试油墨组合物

25 将在软质或弹性基材上的印刷图象固定到末端指骨和中间指骨之间的指骨间连接处的侧面上,使得拇指印刷区域在印刷图象的表面上进行摩擦。当发现图象质量

有可见的损失时记录图象发生的磨损，这是通过图象的颜色变浅或通过观察到不再有印刷的小区域进行的，因此所获得的整个图象在美观上是不可接受的。也记录从基材上完全磨损图象所需的时间。这些时间是印刷耐用性和耐磨性的指标。

- 5 本试验提供一种在实际使用条件下测试印刷耐用性的简单方法。通过固定基材与拇指或与接触表面相接触，使在高磨损区域中的测试样品处于潮湿、高弯曲和高磨损的状态下。在各种时间和条件下测试样品；然而最少时间约为 2—4 小时。所引用的油墨组合物是那些在实施例 1 中提供的组合物。

油墨	达 25%磨损时的时间	达 95%磨损时的时间
对比 I 在 42 达因的膜上 200 Anilox 打样印刷	60 分钟	120 分钟
油墨 A 在 42 达因的膜上 200 Anilox	720 分钟	>1440 分钟
油墨 A 在 34 达因的膜上 200 Anilox	NA	840 分钟
油墨 E 在 42 达因的膜上 Colorcon 油墨印刷的图象	200 分钟	1630 分钟
对比 II 在 42 达因的膜上 Colorcon 油墨印刷的图象	15 分钟	30 分钟
油墨 G 在 34 达因的膜上 Colorcon 油墨印刷的图象	120 分钟	300 分钟
油墨 E 在 34 达因的膜上 Colorcon 油墨印刷的图象	240—360 分钟	1320 分钟
在油墨 E 之后再加上油墨 F 的多层油墨组合物 在 34 达因的膜上 Colorcon 油墨印刷的图象	360—480 分钟	1620 分钟

按 ASTM D-2578 和 Diversified Enterprises 推荐的方法使用购自 Diversified Enterprises (East Wallingford, VT) 的 ACU • DYNE Test Marker Pins 测试基材

5 的表面能。

只有本发明的油墨组合物才能经得起磨损状态和条件，它们能耐长期的磨损。

实施例 5

测试油墨组合物的抗拉伸性

- 5 在弹性基材（即可以在至少一个方向上拉伸或变形到大于或等于其最初长度的约 5%的基材）上测试油墨组合物。将样品印刷到基材上，然后拉伸样品，使用作出下述修改的实施例 3 的 Sutherland 试验测试耐用性。将 2.5 英寸²（6.35 厘米²）的测试样品拉伸到 2.75 英寸（6.985 厘米，10%的拉伸）、3.0 英寸（7.63 厘米，20%的拉伸）或 3.25 英寸（8.255 厘米，30%的拉伸）。将拉伸部分置于 2 磅（8.89
- 10 N）重物的中心的隆起表面上。下面的结果是以看见图象密度减少约 25%时所需的循环数来表示。

油墨	拉伸%		
	10%	20%	30%
Colorcon 油墨	15	7.5	1
油墨 E	60	40	20

在 42 达因的膜上

Colorcon 油墨印刷的图象

- 用肉眼观察使用不含氨基甲酸酯聚合物的油墨组合物印刷的图象表明，拉伸印刷基材会使印刷图象断裂并且在拉伸后易于使该图象擦去。使用氨基甲酸酯聚合物的油墨组合物作为弹性基材上的一层在拉伸基材时可以提高耐摩擦性达 4—20 倍。提高最大在所测试拉伸范围的 30%拉伸处。这个拉伸量例如对位于手和肘关节部位处的绷带是常见的。在摩擦试验中这些值与在 Sutherland 摩擦试验中所列的值是一致的。
- 15

- 本领域的技术熟练者将会明白的是，尽管本发明业已结合上述特定的实例和实施例作了描述，但本发明不必受到它们的限制，并且在不偏离由权利要求书所限定的本申请的发明范围内可以作出许多其它的实例、实施例、用途、改进和从这些实例、实施例和用途中引申得到的内容。
- 20

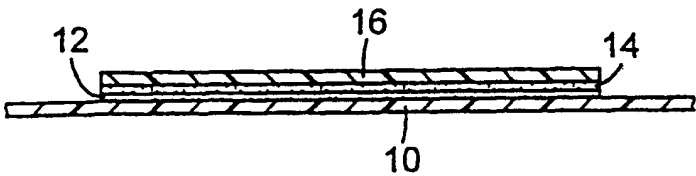


图 1

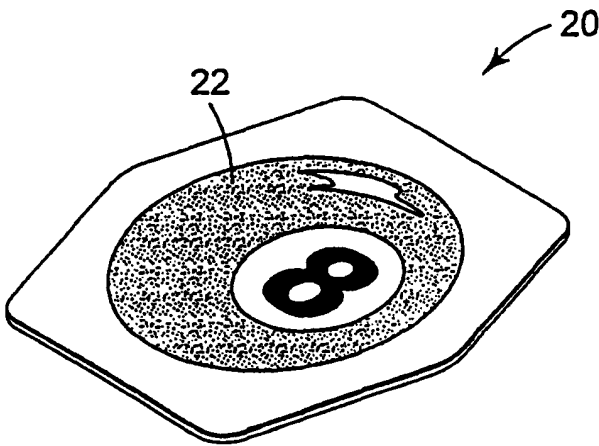


图 2