



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 170 178** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 41 M 1/30, 7/00, 5/00, G 09**
F 3/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98114680/12, 21.01.1997
(24) Дата начала действия патента: 21.01.1997
(30) Приоритет: 25.01.1996 BE 96870004.7
(43) Дата публикации заявки: 27.06.2000
(46) Дата публикации: 10.07.2001
(56) Ссылки: EP 0410051 A1, 30.01.1991. US 3494059 A, 10.02.1970. GB 1042520 A, 14.09.1996. US 3552986 A, 05.01.1971. SU 187043 A1, 19.11.1966.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 31.07.1998
(86) Заявка РСТ: BE 97/00008 (21.01.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 97/27064 (31.07.1997)
(98) Адрес для переписки: 119034, Москва, Пречистенский переулок 14, стр.1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Дементьеву В.Н.

(71) Заявитель:
ЮСиБи С.А. (BE)
(72) Изобретатель: СЕРВАНТЕ Аластер Хьюг (GB),
ПОУЭР Гари (GB), МАРШАЛЛ Колин (GB)
(73) Патентообладатель:
ЮСиБи С.А. (BE)
(74) Патентный поверенный:
Дементьев Владимир Николаевич

(54) **ПЛЕНКА ДЛЯ ПЕЧАТИ**

(57) Предназначено для использования в полиграфической промышленности. Относится к пленкам для печати, включающим подложку и по крайней мере поверхностный слой, где указанный слой покрывает по крайней мере одну сторону указанной подложки и состоит из полимера, диспергируемого в воде, взятого в количестве от 10 до 98 мас.%, способного обеспечить образование гладкой пленки и умеренно разрыхленную поверхность, и этиленового ненасыщенного соединения, взятого в количестве от 2 до 90 мас.%,

выбранного из полифункциональных акрилатов, образующихся в результате этерификации полиола (мет) акриловой кислотой или полиаллильных производных, причем поверхностный слой не содержит дополнительного фотоинициатора полимеризации, к способу производства таких пленок, к отпечатанным пленкам и к напечатанным этикеткам, полученным из таких пленок для печати. Обеспечиваются хорошие адгезионные свойства пленки к краскам, отверждаемым при облучении. 6 с. и 9 з.п.ф-лы, 2 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 170 178** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 41 M 1/30, 7/00, 5/00, G 09**
F 3/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **98114680/12, 21.01.1997**
(24) Effective date for property rights: **21.01.1997**
(30) Priority: **25.01.1996 BE 96870004.7**
(43) Application published: **27.06.2000**
(46) Date of publication: **10.07.2001**
(85) Commencement of national phase: **31.07.1998**
(86) PCT application:
BE 97/00008 (21.01.1997)
(87) PCT publication:
WO 97/27064 (31.07.1997)
(98) Mail address:
119034, Moskva, Prechistsenskij pereulok 14,
str.1, 4 ehtazh, "Goulingz Internehshnl
Ink.", Dement'evu V.N.

(71) Applicant:
JuSiBi S.A. (BE)
(72) Inventor: **SERVANTE Alaster Kh'jug (GB),**
POUEhR Gari (GB), MARShALL Kolin (GB)
(73) Proprietor:
JuSiBi S.A. (BE)
(74) Representative:
Dement'ev Vladimir Nikolaevich

(54) **PRINTING FILM**

(57) Abstract:
FIELD: printing industry. SUBSTANCE:
printing film includes support and at least
one surface layer covering at least one side
of support and consists of polymer dispersed
in water and taken in amount from 10 to 98
wt %, which is capable of ensuring formation
of smooth film and moderately loosened
surface, and 2 to 90 wt % of ethylenic
compound selected from multifunctional

acrylates resulting from esterification of
polyol by (meth)acrylic acid or polyallyl
derivatives. Surface layer contains no
additional photoinitiator of polymerization.
Invention also provides production process
for such films and covers printed films and
printed labels obtained from these films.
EFFECT: improved adhesion of film to paints
hardened by irradiation. 15 cl, 2 tbl, 6 ex

Изобретение относится к улучшенной пленке для печати, имеющей хорошие адгезионные свойства к краскам, более предпочтительно оно относится к улучшенной пленке для печати, обладающей хорошими адгезионными свойствами при использовании красок, отверждаемых при облучении.

В последние годы разнообразие печатной продукции требует печатания на множестве различных материалов в листовой форме, например, на бумагах, синтетических бумагах, полимерных пленках, таких как термопластичные полимерные пленки, металлической фольге, металлизированных листах и так далее. Такие печатные изделия печатают такими методами, как офсетная печать, гравирование, флексография, экранный процесс печати и буквопечатаение. Среди этих методов печати в настоящее время становится популярным применение красок, отверждаемых облучением, так как краски, отверждаемые облучением, быстро твердеют, и метод печати с использованием красок, отверждаемых облучением, является лучшим в применении. Как известно, краски отверждаемые облучением, являются пригодными для печати упаковочного материала, этикеток и не впитывающих печатных материалов. Печатные краски, отверждаемые облучением, обычно содержат ненасыщенные акрилаты, полиэферы, фотоинициаторы и добавки. В красках, отверждаемых электронным лучом, однако фотоинициаторы могут отсутствовать.

После нанесения краски, отверждаемой облучением, на поверхность изделия отпечаток подвергают облучению и затвердевание происходит в долю секунды. При продолжительном печатании скорость печати достигает 300 м/мин. В настоящее время имеется большая потребность в листовых печатных изделиях.

Лист для печати при использовании печатных методов должен удовлетворять таким условиям, как листовые потребительские качества, отсутствие слипания листов, равномерное распределение краски по поверхности листа, а также иметь антистатические свойства. Кроме этих общих требуемых свойств, в случаях использования краски, отверждаемой облучением, к печатному листу предъявляют особенное требование высокой адгезии к краске, отверждаемой облучением.

В частности, полимерные пленки для печати краской, отверждаемой облучением, предназначенные для применения в качестве этикеток, например маркирования сосисок, должны быть устойчивы как к замораживанию в воде (например, хранение в морозильниках или в ведрах со льдом, в течение 24 часов), так и к кипячению в воде (например, пастеризация погружением в воду при 95 °C вплоть до одного часа).

В описании к патенту EP-A1-410051 описываются листы для печати, содержащие подложку и поверхностный слой, по крайней мере, на одной стороне указанной подложки, при этом указанный поверхностный слой содержит, по крайней мере, полимер на основе акрилата и ненасыщенное соединение (коричная кислота или ее производные).

В этом документе или в любых других документах, относящихся к данной области, отсутствуют какие-либо сведения о

возможности использования других мономеров для замены коричной кислоты.

Однако при этом упомянутые выше материалы, сформированные в виде листов, особенно полимерные пленки, не имеют достаточной адгезии к краске, отверждаемой облучением, после печати и отверждения, особенно в экстремальных условиях. Таким образом имеется проблема в отношении краски, отверждаемой облучением, заключающаяся в том, что напечатанная и отвержденная облучением краска отделяется от полимерной пленки.

Таким образом имеется потребность в пленке для печати, которая проявляет исключительную адгезию к краске, отверждаемой облучением, даже в экстремальных условиях.

В настоящем изобретении принимали во внимание описанные выше проблемы и, поэтому предметом этого изобретения является получение пленки для печати, в частности полимерной пленки для печати, которая имеет исключительные свойства, необходимые для пленок для печати, и особенно исключительную адгезию к краске, отверждаемой облучением.

Таким образом настоящее изобретение обеспечивает получение пленки для печати, включающей подложку и, по крайней мере, поверхностный слой, покрывающий, по крайней мере, одну поверхность подложки, и включающий диспергируемый в воде полимер и этиленовое ненасыщенное соединение.

Пригодные подложки, которые могут применяться по данному изобретению, представляют собой полимерные пленки, особенно полиолефиновые пленки, бумаги, синтетические бумаги, тканые материалы, нетканые материалы, керамические листы, металловолоконные листы, металлизированные листы или пленки, металлические пластины и многослойные композитные листы, изготовленные из комбинаций указанных материалов. Для пленок для печати, предназначенных для использования в качестве этикеток, предпочтительны полиолефиновые пленки, особенно ориентированные полипропиленовые пленки, и наиболее предпочтительна ориентированная полипропиленовая пленка, произведенная в соответствии с Европейской патентной заявкой 202812.

Определение "пленка для печати" в данном описании обозначает пленку, которая пригодна к прямому нанесению на нее краски, то есть пленку, поверхностный слой которой является достаточно прочным, чтобы сопротивляться отрыву прилипшей краски, иначе фрагменты поверхностного слоя могут быть удалены с поверхности, приводя к дефекту, известному как "пикинг".

Определение "по крайней мере поверхностный слой" обозначает поверхностный слой, который покрывает, по крайней мере, одну сторону подложки, указанной выше. Этот поверхностный слой включает диспергируемый в воде полимер, например диспергируемый в воде акриловый или уретановый полимер. В настоящем описании "акриловый полимер" означает (со)полимер, полученный путем свободно-радикальной полимеризации присоединением, по крайней мере, одного

мономера (мет)акрилового типа и, необязательно, другого винилового или аллилового соединения. Существенным является то, что этот акриловый полимер должен быть способен обеспечить образование гладкой пленки с умеренно разрыхленной поверхностью.

Большое множество акриловых полимером способны выполнять эти требования. Пригодными акриловыми полимерами являются гомополимеры (мет)акриловой кислоты или алкил(мет)акрилаты, алкильный радикал которых содержит от 1 до 10 углеродных атомов, или сополимеры двух или более указанных мономеров (мет)акрилового типа и необязательно другие виниловые или аллиловые соединения.

Как отмечено выше, диспергируемые в воде уретановые полимеры также могут быть пригодными для использования. Также как и для акриловых полимеров существенно, что эти уретановые полимеры должны быть способны обеспечить образование гладкой пленки с умеренно разрыхленной поверхностью.

Большое множество уретановых полимеров способны выполнять эти требования. Пригодными уретановыми полимерами являются, например, продукт реакции из изоцианат-терминированного форполимера полиуретана, образующийся при взаимодействии, по крайней мере, избытка органического полиизоцианата, органического соединения, содержащего, по крайней мере, две изоцианатные реакционные группы, и изоцианат-реакционного соединения, содержащего анионные солевые функциональные группы (или кислотные группы, которые могут быть последовательно превращены в такие анионные солевые группы) или неионные группы и активный водородсодержащий удлинитель цепи.

Поверхностный слой содержит также этиленовое ненасыщенное соединение.

Этиленовое ненасыщенное соединение выбирают такое, чтобы оно смешивалось на влажной стадии в водной фазе и было совместимо на сухой стадии с диспергируемым в воде полимером. Вероятно этиленовое ненасыщенное соединение действует в качестве пластификатора затвердевшего поверхностного слоя, позволяя легко проникать в него краске, отверждаемой облучением.

Этиленовое ненасыщенное соединение должно быть также способно при облучении напечатанной пленки, для отверждения краски, реагировать с ненасыщенными компонентами краски, которая проникла в поверхностный слой.

Эта реакция между этиленовыми ненасыщенными соединениями поверхностного слоя и ненасыщенными соединениями краски, отверждаемой облучением, образует химические связи между этими соединениями и одновременно поперечно сшивает поверхностный слой, образуя таким образом конечный устойчивый продукт.

Предпочтительно этиленовое ненасыщенное соединение содержит от 1 до 10 этиленовых связей на молекулу, и, еще более предпочтительно, содержит от 2 до 5 этиленовых связей на молекулу.

Пригодные этиленовые ненасыщенные

соединения представляют собой эфирные производные α,β - этиленовых ненасыщенных кислот, таких как акриловая и метакриловая кислоты, итаконовая или цитраконовая кислоты, малеиновая или фумаровая кислоты и так далее, с полиспиртами или алкоксилрованными полиспиртами.

Подходящие полиолы включают насыщенные алифатические диолы, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, бутиленгликоли, неопентилгликоль, 1,3- и 1,4-бутандиолы, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол и 2-метил-1,3-пропандиол. Глицерин, 1,1,1-триметилпропан, бисфенол А и его гидрогенированные производные также могут быть использованы. Пригодные алкоксилрованные полиолы включают этоксилированные или пропоксилированные производные полиолов перечисленных выше.

Примерами этиленовых ненасыщенных соединений, которые могут быть использованы согласно изобретению, являются полифункциональные акрилаты, такие как бифункциональные акрилаты, такие как 1,4-бутандиол диакрилат, 1,6-гександиол диакрилат, неопентилгликоль диакрилат, триэтиленгликоль диакрилат, полиэтиленгликоль диакрилат, трипропиленгликоль диакрилат, 2,2-дионил диакрилат, бисфенол А диакрилат и т.д., трифункциональные акрилаты, такие как пентаэритрит триакрилат, триметилпропан триакрилат и т.д., тетрафункциональные акрилаты, и т.д.

Следует также понимать, что производные метакрилатов, соответствующие этим производным акрилатов, также могут быть использованы.

Более того, было найдено, что полиаллильные производные, такие как тетрааллилоксиэтан, также являются пригодными для использования. Предпочтительно используют этоксилированный триметилпропан триакрилат (EBECRYL 1160 фирмы UCB CHEMICALS).

Поверхностный слой состоит в основном из диспергирующего в воде полимера, взятого в количестве от 10 до 98 мас.%, способного обеспечить образование гладкой пленки и умеренно разрыхленную поверхность, и этиленового ненасыщенного соединения, взятого в количестве от 2 до 90 мас.% от массы акрилового полимера, предпочтительно от около 2 до около 15 мас.% (в настоящем описании процентные концентрации относятся к сухому весу).

Для того, чтобы улучшить твердость и/или устойчивость к воде поверхностного слоя, нанесенного на пленку, а следовательно, и конечного продукта, в поверхностный слой предпочтительно может быть добавлен поперечносшивающий агент. Однако следует отметить, что поперечносшивающий агент должен быть выбран таким образом, чтобы поверхностный слой, затвердев, позволял бы краске, отверждаемой облучением, легко проникать в него.

Лиганды, координирующие с металлом, способные образовывать устойчивые координированные структуры с карбоксильными или карбонильными функциональными группами, прекрасно

удовлетворяют этим требованиям. Аммонийцирконий карбонат (стабилизированный или нет) особенно предпочтителен. Количество поперечносшивающего агента может достигать до 5 мас.% от массы акрилового полимера, предпочтительно, составляет от 1 до 5 мас.% от массы акрилового полимера.

Поверхностный слой может содержать, если необходимо, все другие дополнительные агенты для предотвращения слипания одного листа с другим и для улучшения свойств, связанных с изготовлением оттисков антистатических свойств, непрозрачности и т. д. Общая масса дополнительных агентов обычно не превышает около 40 мас.% от массы акрилового полимера. Такими дополнительными агентами, которые могут быть использованы, являются, например, пигмент, такой как полиэтиленоксид, окись кремния, силикагель, глина, тальк, диатомитовая земля, карбонат кальция, сульфат кальция, сульфат бария, силикат алюминия, синтетические цеолиты, окись алюминия, окись цинка, окись титана, литопон, лунник и т.д., и, например, катионные, анионные, и неионные антистатические агенты.

Согласно настоящему изобретению поверхностный слой может быть нанесен на подложку в виде водной дисперсии, взятой в количестве от около 0,5 до около 2,5 г/м² методом покрытия валиком, покрытия ножевым устройством, покрытия распылением, воздушно-ножевым, покрытия стержнем, обратной гравюрой и т.д. и затем высушен, например, в горячем воздушном сушильном шкафу.

После стадии высушивания поверхностный слой содержит таким образом диспергируемый в воде полимер, равномерно сшитый поперечно-сшивающим агентом, и включенное в акриловую полимерную основу этиленовое ненасыщенное соединение.

Как отмечалось выше, это позволяет краске, отверждаемой облучением, легко проникать в поверхностный слой и также вступать в последующую реакцию с этиленовым ненасыщенным соединением.

Перед нанесением поверхностного слоя поверхность подложки может быть сначала предварительно обработана подходящим образом с целью улучшения ее адгезионных свойств. Для этого возможна, например, предварительная обработка подложки воздействием коронного разряда, однако следует понимать, что все известные технологии, применяемые для улучшения поверхности изделий листовой формы с целью нанесения составов, могут быть также пригодны.

В некоторых случаях наблюдалось, что поверхностный слой не имел хорошей адгезии к поверхности пленки, даже если он был подвергнут хорошо известной предварительной обработке, такой как, например, обработка коронным разрядом, пламенем или химическими окислителями. Однако было найдено, что использование грунтовых покрытий, промежуточных между подложкой и поверхностным слоем, обеспечивает сильную адгезию.

Конечно, при нанесении покрывающего слоя на подложку из полиолефиновой пленки, обычно желательно сначала наносить

промежуточный грунтовый слой или адгезионный покрывающий слой на подложку, чтобы создать необходимую адгезию между подложкой, и затем нанесенным покрывающим слоем. Хотя пленка по настоящему изобретению может быть использована в качестве такой подложки сама по себе (например, безгрунтовая пленка для печати по данному изобретению способна выдерживать условия замораживания в воде), является предпочтительным использование в качестве подложки для последующего нанесения слоя пленки с принимающей поверхностью (поверхностями), на которую нанесен грунтовый или адгезионный покрывающий слой.

Предпочтительно пленка включает следующий грунтовый слой между подложкой и поверхностным слоем (слоями).

В качестве примеров подходящих грунтовых слоев можно привести полиэтилениминовый или полиуретанакрилатный грунтовые слои, поперечносшитые изоцианатными, эпокси, азиридиновыми или силановыми производными.

Полимерный грунтовый слой может быть нанесен подходящими технологиями нанесения покрытий, например методом нанесения покрытия валиком глубокой печати. Полимер может быть нанесен подходящим образом как в виде дисперсии, так и в виде раствора. Экономически было бы предпочтительно наносить полимер в виде водной суспензии. Технология водной дисперсии имеет дополнительные преимущества, заключающиеся в том, что отсутствует остаточный запах из-за присутствия растворителя, что является обычным в том случае, когда используют органический растворитель. Однако при использовании технологии водной дисперсии обычно необходимо нагревать пленку до высокой температуры, чтобы высушить дисперсант, по сравнению с технологиями, использующими растворитель или дисперсант. Более того, присутствие поверхностно-активного вещества, которое обычно используют для улучшения дисперсии покрытия в воде, приводит к снижению адгезии между полимером и пленочной основой. Таким образом также возможно наносить полимер в органическом растворителе или в дисперсante. Примеры подходящих органических растворителей включают спирты, ароматические углеводородные растворители, такие как ксилол, или являющиеся пригодными смеси таких растворителей.

Обратная сторона подложки, а именно сторона, не покрытая поверхностным слоем, может быть покрыта липким слоем, чувствительным к давлению, который состоит из обычно используемых липких веществ, чувствительных к давлению. Более того, если необходимо отделяемая пленка или лист, состоящий из отделяемого агента, может покрывать липкий слой, чувствительный к давлению. Этот слоистый материал, включающий лист для печати по данному изобретению, может быть использован в качестве липких этикеток, которые могут быть прикреплены к большинству типов поверхности.

Другая часть изобретения касается таким

образом пленки для печати, применяемой для этикеток, включающей подложку, только одна сторона которой покрыта поверхностным слоем, и другая сторона которой покрыта липким слоем, чувствительным к давлению, который, в свою очередь, покрыт отделяющейся пленкой или листом.

Другая часть изобретения касается способа производства пленки для печати, включающего стадию покрытия, по крайней мере, одной стороны подложки водной дисперсией, состоящей из полимера диспергируемого в воде и этиленового ненасыщенного соединения и, необязательно, поперечно-сшивающего агента и/или подходящих добавок, и, затем, стадию высушивания полученного таким образом покрытия.

Предпочтительно способ производства пленки для печати включает перед стадией покрытия, по крайней мере, одной стороны подложки, стадию предварительной обработки подложки (такой как обработка коронным разрядом) и, более того, предпочтительно стадию грунтования подложки грунтовым покрытием.

В предпочтительном воплощении изобретения, направленном на изготовление этикеток, покрывают только одну сторону подложки поверхностным слоем, после чего полученную таким образом поверхностно покрытую подложку покрывают чувствительным к давлению липким слоем или в качестве другого варианта - чувствительный к давлению липкий слой может быть перенесен из высвобождающейся оболочки, с которой связана покрытая подложка.

Другой объект настоящего изобретения связан с пленкой для печати, включающей подложку, одна сторона которой, по крайней мере, покрыта поверхностным слоем, который состоит из диспергируемого в воде полимера и этиленового ненасыщенного соединения, при этом указанная покрытая сторона подложки используется для печати удобными способами, такими как офсетная печать, гравирование, печатание анилиновыми красками, экранная печать, буквопечатание, использующие краски, отверждаемые при облучении, и затем отверждаемые облучением.

В состав красок, отверждаемых облучением, входят обычно пигменты, связующие, растворитель и добавки. Растворители в этих системах представляют собой мономеры с низкой вязкостью, способные к взаимодействию друг с другом (например, используемые как реакционноспособные разбавители). Связующее обычно состоит из полимера, полученного из ненасыщенных мономеров, форполимеров или олигомеров, таких как производные акрилатов, которые способны реагировать с этиленовым ненасыщенным соединением поверхностного слоя. В случае использования УФ-отверждаемых красок, добавки включают большое количество фотоинициаторов, которые реагируют на фотоны УФ света, что вызывает начало реакции системы.

Состав УФ-отверждаемой краски может иметь, как правило, следующий состав, %:

Пигмент - 15-20

Форполимеры - 20-35

Связующие - 10-25

Фотоинициаторы - 2-10

Другие добавки - 1-5

В случае красок, отверждаемых электронным пучком, добавки обычно не содержат фотоинициаторов.

Мономеры, имеющие низкую вязкость, иногда называемые разбавителями, способны к химическим реакциям, которые заканчиваются полным проникновением в основную полимерную матрицу.

Связующее обеспечивает "твердополимерную" часть стабильности состава. Обычно их выбирают из синтетических полимеров, таких например, как уретаны, эпоксины, полиэфиры, модифицированные путем взаимодействия с соединениями, имеющими этиленовые группы, например, такие как (мет)акриловая кислота, гидроксизтил(мет)акрилат, продукт реакции капролактона с ненасыщенными соединениями, имеющими гидроксильные и тому подобные группы.

Подходящие усовершенствования могут быть сделаны при выборе форполимеров и мономеров, используемых для того, чтобы достичь требуемой вязкости при применении различных способов нанесения.

Другой аспект изобретения связан с процессом получения пленки для печати, включающим следующие стадии:

a) нанесение на подложку водной дисперсии, содержащей диспергируемый в воде полимер и этиленовое ненасыщенное соединение;

b) высушивание полученного таким образом покрытия;

c) нанесение отверждаемой при облучении краски на высушенную подложку;

d) отверждение краски облучением с помощью УФ-излучения или электронного луча.

Необходимо отметить, что различные стадии этого процесса могут быть проведены при тех же условиях, что и для обычного поверхностного слоя.

И наконец, изобретение относится также к пленке для печати, полученной путем нанесения краски на пленку для печати согласно изобретению, в особенности, к полученным такой печатью этикеткам.

Следующие примеры даны с целью иллюстрации настоящего изобретения.

В этих примерах обозначения некоторых характеристических величин даны в соответствии с описанными ниже методами.

Адгезия краски, отверждаемой при облучении к пленке, в условиях кипящей воды (другими словами пастеризации) контролируется в соответствии со следующими процессами.

A) Нагревают при перемешивании водяную баню до 95°C. Когда температура становится стабильной, исследуемый образец пленки для печатания погружают в воду. Через 45 минут образец вынимают из водяной бани и на поверхность образца при умеренном давлении наносят штрихи в виде квадрата чеканным приспособлением. Потеря отпечатка обозначается как проход или непроход, при этом проход обозначает, что отпечаток есть, а непроход обозначает, что отпечаток заметно нарушен.

B) Образец вынимают из водяной бани при 95°C через 45 минут, как описано в A.

На образец наносят липкую ленту и затем

ее быстро удаляют. В этом случае проявляются свойства краски, которая наносится для печати.

Определяется процент краски, удаляемой с поверхности (визуальная оценка).

Адгезию отверждаемой при облучении краски к пленке в условиях замерзшей воды (условия ледяной бани) контролируют в соответствии со следующим процессом

Водяную баню, наполненную смесью воды и льда (50:50), охлаждают до 0°C. В тот момент, когда температура становится стабильной, исследуемый образец пленки для печатания помещают в воду.

Через 24 часа образец вынимают из водяной бани и на поверхность образца при умеренном давлении наносят штрихи в виде квадрата чеканным приспособлением. Потеря отпечатка обозначается как проход или "непроход" аналогично описанному выше.

Пример 1

Обработанная с помощью коронного разряда полипропиленовая пленка толщиной 50 мм грунтуется по одной стороне с расходом 0,2 г/м² акрилатом полиуретана, к которому прибавляют до покрытия изоцианатный сшиватель поперечных связей. Прогрунтованная поверхность подложки последовательно покрывается при 1,0 г/м² с помощью обратной гравюры водной дисперсией, содержащей 21,0 кг алифатического полиэфира, в основном полиуретана (DAOTAN VTW 1238 от HOECHST; содержание твердого вещества 50%), что составляет 80,8% (в расчете на сухой вес) водной дисперсии, 0,9 кг трипропиленгликольдиакрилата (содержание твердого вещества 100%; 7% (в расчете на сухой вес) от водной дисперсии); 1,1 кг аммонийцирконий карбоната (содержание твердого вещества 20%; 1,7% (в расчете на сухой вес) от водной дисперсии), 4,3 кг коллоидного оксида кремния (LUDOX HS40 от DU PONT; содержание твердого вещества 30%; 10% (в расчете на сухой вес) от водной дисперсии) и 0,65 кг силикагеля в качестве антиблокирующего агента (GASIL HP 250 от CROSFIELD); содержание твердого вещества 10%; 0,5% (в расчете на сухой вес) от водной дисперсии.

Пленка с нанесенным покрытием затем высушивается в потоке горячего воздуха.

На пленку с покрытием, полученную таким образом, затем наносят печать с помощью экранпечатающего процесса краской серии RSP (от NORCOTE) при 12 г/м².

Полученная таким образом пленка для печати затем облучается с помощью УФ-излучения, полученного от ртутной газовой лампы среднего давления (120 Вт/см) при 12 м/мин.

Напечатанная пленка, полученная таким образом, тестируется в соответствии с методами, приведенными выше. Результаты приведены в табл.1.

Сравнительный пример А

Полипропиленовая пленка, обработанная коронным разрядом, (без грунтового слоя) толщиной 50 мм подвергается печати и затем ее отверждают как описано в примере 1.

Напечатанная пленка, полученная таким образом, тестируется в соответствии с методами, приведенными выше.

Результаты приведены в табл.1.

Сравнительный пример В.

Напечатанная пленка, приготовленная точно как в примере 1, за исключением того, что водная дисперсия не содержит трипропиленгликоль диакрилата.

5 Напечатанная пленка, полученная таким образом, тестируется в соответствии с методами, приведенными выше.

Результаты приведены в табл.1.

10 Эти результаты показывают, что напечатанная в соответствии с данным изобретением пленка демонстрирует очень нужные свойства, которые относятся к адгезии краски, отверждаемой излучением, к подложке. Особенно влияние присутствующего поверхностного слоя может быть замечено при сравнении примеров А и В. 15 Влияние этиленового ненасыщенного соединения может быть замечено из сравнения примеров В и 1.

Пример 2

20 Напечатанная пленка готовится точно также, как в примере 1, за исключением того, что этиленовое ненасыщенное соединение замещено триакрилатом этоксилированного триметилпропана (EBECRYL 1160 фирмы UCB, S.A.).

Пример 3

25 Напечатанная пленка готовится точно также, как в примере 1, за исключением того, что уретановый полимер замещен на анионовый акриловый полимер (NEOCRYL XK-90 фирмы ZENECA).

Примеры 4-6

30 Напечатанная пленка готовится точно также, как в примере 2, за исключением того, что уретановый полимер замещен соответственно на анионовый акриловый полимер (NEOCRYL XK-90 фирмы ZENECA) (пример 4), на стиролакриловый сополимер (GLASCOL LE 31 фирмы ALLIED COLLOIDS) (пример 5) и другим анионным акриловым полимером (NEOTAC A-572 фирмы ZENECA) (пример 6).

40 Напечатанные пленки, полученные по примерам от 2 до 6, тестируют в соответствии с методом, приведенным выше. Результаты приведены в табл.2.

45 Эти результаты показывают, что возможно использовать большое разнообразие поверхностных слоев и этиленовых ненасыщенных соединений.

Формула изобретения:

1. Пленка для печати, состоящая из подложки и, по крайней мере, поверхностного слоя, покрывающего, по крайней мере, одну сторону указанной подложки, и состоящего, в основном, из диспергируемого в воде полимера, взятого в количестве от 10 до 98 мас.%, способного обеспечить образование гладкой пленки и умеренно разрыхленную поверхность, и этиленового ненасыщенного соединения, взятого в количестве от 2 до 90 мас.%, выбранного из полифункциональных акрилатов, образующихся в результате этерификации полиола (мет) акриловой кислотой или полиаллильных производных, причем поверхностный слой не содержит дополнительного фотоинициатора полимеризации.

2. Пленка для печати по п.1, в которой подложку выбирают из группы, состоящей из полимерных пленок, полиолефиновых пленок, бумаг, синтетических бумаг, тканых материалов, нетканых материалов, керамических листов, металловолоконных

листов, металлизированных листов или пленок, металлической фольги, металлических пластин и многослойных композиционных листов, изготовленных из комбинаций указанных материалов.

3. Пленка для печати по п.2, в которой подложкой является ориентированная полипропиленовая пленка.

4. Пленка для печати по любому из пп.1-3, в которой диспергируемый в воде полимер состоит, по существу, из гомополимера (метил) акриловой кислоты или алкил (метил) акрилата с алкилом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода в цепи, или сополимера из двух или более названных мономеров или, необязательно, из других виниловых или аллиловых соединений.

5. Пленка для печати по любому из пп.1-3, в которой диспергируемым в воде полимером являются уретановые или акрилуретановые полимеры.

6. Пленка для печати по любому из пп.1-5, в которой поверхностный слой включает дополнительно поперечно-сшивающий агент, взятый в количестве от 1 до 5% от массы диспергируемого в воде полимера.

7. Пленка для печати по любому из пп.1-6, в которой между указанными подложкой и поверхностным слоем (слоями) имеется дополнительный грунтовый слой.

8. Пленка для печати по любому из пп.1-7, в которой только одна сторона покрыта поверхностным слоем, а противоположная сторона подложки покрыта липким слоем, чувствительным к давлению.

9. Способ получения пленки для печати, выполненной по любому из пп.1-8, включающий стадию нанесения, по крайней мере, на одну сторону подложки водной дисперсии, содержащей диспергируемый в воде полимер и этиленовое ненасыщенное соединение, и затем стадию высушивания

покрытия, полученного таким образом.

10. Способ по п.9, в котором водная дисперсия содержит дополнительно поперечно-сшивающий агент.

5 11. Способ по любому из пп.9 или 10, включающий дополнительную стадию грунтования подложки перед нанесением указанной водной дисперсии.

10 12. Способ получения отпечатанной пленки, включающий стадии: нанесение на подложку водной дисперсии, содержащей диспергируемый в воде полимер, способный обеспечить образование гладкой пленки, и умеренно разрыхленную поверхность и этиленовое ненасыщенное соединение, выбранное из полифункциональных акрилатов, образующихся в результате

15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 112

Таблица 1

Пример	Условия кипящей воды		Условия воды
	Штрих тест	% удаления краски	Штрих тест
1	проход	0%	проход
A*	не проход	95%	не проход
B*	не проход	60%	не проход

*: путем сравнения

Таблица 2

Пример	Условия кипящей воды		Условия воды при замерзании
	Штрих тест	% удаления	Штрих тест
2	проход	0	проход
3	проход	0	проход
4	проход	0	проход
5	проход	0	проход
6	проход	0	проход