



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103221224 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201180056981.6	<i>D21H 13/12</i> (2006.01)
(22)申请日 2011.11.24	<i>D21H 13/16</i> (2006.01)
(30)优先权数据	<i>D21H 13/24</i> (2006.01)
10192655.8 2010.11.26 EP	<i>D21H 19/40</i> (2006.01)
61/418408 2010.12.01 US	<i>D21H 19/42</i> (2006.01)
(85)PCT国际申请进入国家阶段日	<i>D21H 19/58</i> (2006.01)
2013.05.27	<i>D21H 19/60</i> (2006.01)
(86)PCT国际申请的申请数据	<i>D21H 19/80</i> (2006.01)
PCT/EP2011/070932 2011.11.24	(56)对比文件
(87)PCT国际申请的公布数据	CN 101107132 A,2008.01.16,说明书第20-27页.
W02012/069586 EN 2012.05.31	CN 1553853 A,2004.12.08,权利要求书、说明书第4-6页、第9页.
(73)专利权人 爱克发一格法特公司	CN 101548237 A,2009.09.30,说明书第7页第4段、说明书第11-14页.
地址 比利时莫策尔	JP 2004-268287 A,2004.09.30,全文.
(72)发明人 D.奎因滕斯 D.科克伦贝格	JP 2010-99991 A,2010.05.06,全文.
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司	JP 2008-296465 A,2008.12.11,全文.
司 72001	CN 1767955 A,2006.05.03,全文.
代理人 李连涛 李进	审查员 仪晓娟
(51)Int.Cl.	
<i>B41M 5/52</i> (2006.01)	
<i>D21H 13/10</i> (2006.01)	

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

用于胶版印刷的图像接收材料

(57)摘要

本发明涉及包含载体和图像接收层的用于胶版印刷的图像接收材料,所述图像接收层包含多孔颜料和聚合物颗粒的水性分散体,其特征在于所述图像接收层进一步包含含有烯烃和乙烯醇单元的共聚物。

1. 用于胶版印刷的图像接收材料,其包含载体和图像接收层,所述图像接收层包含多孔颜料和聚合物颗粒的水性分散体,其特征在于所述图像接收层进一步包含0.05至1.0克/平方米的含有乙烯醇、乙酸乙烯酯和乙烯单元的共聚物。

2. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述共聚物的乙烯含量为0.1至20重量%。

3. 根据权利要求2的图像接收材料,其中所述共聚物是水解的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物。

4. 根据权利要求3的图像接收材料,其中所述共聚物具有至少90摩尔%的水解度。

5. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述图像接收层进一步包含蜡。

6. 根据权利要求5的图像接收材料,其中所述蜡是高密度聚乙烯蜡。

7. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述聚合物颗粒的水性分散体是阴离子丙烯酸或聚氨酯胶乳。

8. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述共聚物的量与多孔颜料的量的比率为0.10至0.25。

9. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述多孔颜料是二氧化硅。

10. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述载体是由聚酯、聚烯烃或聚氯乙烯制成的合成纸。

11. 根据权利要求1的图像接收材料,其中所述载体是不透明的微孔轴向拉伸的直接挤出的热塑性聚合物,所述热塑性聚合物包含分散在其中的至少一种具有比所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度高的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或至少一种具有比所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度高的熔点的结晶高聚物。

12. 制备用于胶版印刷的图像接收材料的方法,其包括以下步骤:

-提供具有两面的载体,

-在所述载体的一面或两面上施加或不施加底层,和

-在所述带底层或不带底层的载体的一面或两面上施加如权利要求1中所述的图像接收层。

用于胶版印刷的图像接收材料

发明领域

[0001] 本发明涉及用于胶版印刷的图像接收材料,特别涉及可用于胶版印刷的合成纸。

[0002] 发明背景

[0003] 纸上的胶版印刷是广泛使用的印刷法。代替任选带有一个或多个附加层的传统纤维素纸载体,所谓的塑料或合成纸也可用。这样的塑料或合成纸的一个优点是它们的户外可用性,这归因于它们的改进的耐湿性。

[0004] 合成纸可分为两种不同类型:一种类型具有包含由例如聚酰胺、聚酯或聚烯烃制成的合成纤维的纤维结构;一种类型中由热塑性聚合物直接挤出膜。

[0005] 挤出膜通常具有光滑表面。没有如在纤维素纸或合成纤维网幅的纤维之间具有毛细管活性的空腔。光滑表面、低吸收力和非极性结构的组合通常导致难以在这样的聚合物膜上印刷:干燥时间长,印刷油墨的粘附差。

[0006] 挤出膜通常由聚乙烯、聚丙烯或聚酯制成。如例如W02008040670、W02008040701、W02008116869和W02008116797中公开,通过在例如聚酯膜中并入“空隙”和/或乳浊颜料,可以获得不透明塑料纸。

[0007] 为了改进适印性,已在塑料载体上提供专用受墨层(ink receiving layer)。参见例如EP-A 1743976、US20060257593、US20040146699、W02003033577、US6300393和JP 11-107194、US5397637和GB2177413。

[0008] 在EP-A 2103736中公开了用于胶版印刷的合成纸的一个实例。其包含任选带底层的载体(subbed support)和单层,所述单层具有至少3微米的层厚度、至少1.2毫升/平方米的孔隙体积并包含至少一种多孔颜料、至少一种胶乳和至少一种水溶性粘合剂。该水溶性粘合剂是聚乙烯醇-聚乙酸乙烯酯共聚物。

[0009] 已经观察到,在合成纸上印刷的同时或之后,橡皮辊(blanket roller)可能被“灰尘”污染,该灰尘来自受墨层。橡皮辊被灰尘的这种污染可能造成印刷伪像(artefact)。随着在没有清洁橡皮辊的情况下在合成纸上进行更多印刷,橡皮辊的这种污染恶化。

[0010] 由于合成纸常在户外使用,该涂层必须尽可能耐湿。即使在潮湿条件下,受墨层的抗划伤性也必须足以避免在接触时损坏印刷图像。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的一个目的是提供具有改进的耐水性并在橡皮辊污染方面已改进的用于胶版印刷的图像接收材料。

[0013] 通过包含载体和图像接收层的用于胶版印刷的图像接收材料实现本发明的目的,所述图像接收层包含多孔颜料和聚合物颗粒的水性分散体,其特征在于所述图像接收层进一步包含含有烯基(alkylene)和乙烯醇单元的共聚物。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明的用于胶版印刷的图像接收材料包含载体和图像接收层,所述图像接收层包含多孔颜料和聚合物颗粒的水形分散体,其特征在于所述图像接收层进一步包含含有烯基和乙烯醇单元的共聚物。

[0016] 含有烯烃和乙烯醇单元的共聚物。

[0017] 该图像接收层包含含有烯烃和乙烯醇单元的共聚物。该烯烃单元优选是乙烯单元。

[0018] 优选通过包含乙烯酯单元和烯烃单元的共聚物的水解制备该共聚物,其中该乙烯酯单元通过水解部分或完全转化成乙烯醇单元。该乙烯酯单元优选是乙酸乙烯酯。

[0019] 转化成乙烯醇单元的乙烯酯单元的量通常由水解度(摩尔%)规定。水解度优选为至少85摩尔%,更优选至少90摩尔%。

[0020] 特别优选的共聚物是包含乙烯醇单元、乙酸乙烯酯单元和乙烯单元的共聚物。

[0021] 包含乙烯醇和烯烃单元的共聚物优选可溶于水。该共聚物优选具有最多2重量%,更优选最多4重量%;最优选最多5重量%的在室温下的在水中的溶解度。为了改进所述溶解度,可以添加少量的有机溶剂,例如苯氧乙醇(fenoxyethanol)。当使用有机溶剂时,所述量优选小于5重量%,优选小于2.5重量%。

[0022] 为了制备稳定的溶液,必须在搅拌的同时将该溶液加热至90 - 95°C,以在搅拌的同时使其在此温度下保持1或2小时,然后将其冷却至室温。

[0023] 该共聚物中乙烯单元的量优选为0.1至20重量%,更优选0.25至15重量%,最优选0.50至10重量%。

[0024] 在以摩尔%考虑该共聚物中乙烯单元的量时,该量优选为0.25至25摩尔%,更优选0.50至20摩尔%,最优选1.0至15摩尔%。

[0025] 在表1中给出包含乙烯醇和乙烯单元的市售共聚物的实例(都来自KURARAY)以及水解度和乙烯单元的量(基于来自KURARAY的商业信息)。关于乙烯含量,数字1至4反映该量,其中较高的数字意味着较高的乙烯量。

[0026] 表1

[0027]

产品名	水解度 (摩尔%)	乙烯含量
Exceval AQ-4104	98.0-99.0	4
Exceval HR-3010	99.0-99.4	3
Exceval RS-2117	97.5-99.0	2
Exceval RS-1717	92.0-94.0	1
Exceval RS-1713	92.0-94.0	1
Exceval RS-4105	97.5-99.0	4
Exceval RS-2713	92.0-94.0	2
Exceval RS-2817	95.5-97.5	2

[0028] 借助元素分析的定量分析(针对样品的水含量校正并忽略乙酸乙烯酯含量)表明,受试共聚物具有最多大约10重量%(或大约15摩尔%)的乙烯含量。在该图像接收层中可以使用两种或更多种不同的包含乙烯醇和乙烯单元的共聚物。

[0029] 该图像接收层除包含乙烯醇和乙烯单元的共聚物外还可包含其它类型的,优选水溶性的共聚物,如聚乙烯-聚乙酸乙烯酯共聚物、羧基改性的聚乙烯醇、羧甲基-纤维素、羟乙基纤维素、纤维素硫酸酯、聚环氧乙烷、明胶、阳离子淀粉、酪蛋白、聚丙烯酸钠、苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐、聚苯乙烯磺酸钠。其中,如EP2103736段落[79]-[82]中公开的乙烯

醇-乙酸乙烯酯共聚物是优选的。

[0030] 包含乙烯醇和乙烯单元的共聚物在该图像接收层中的总量优选为0.05至1.0克/平方米,更优选0.10至0.75毫克/平方米,最优选0.15至0.45毫克/平方米。

[0031] 都存在于该图像接收层中的包含乙烯醇和乙烯单元的共聚物的量与多孔颜料的量的比率优选为0.05至0.50,更优选0.10至0.25。

[0032] 聚合物颗粒的水性分散体

[0033] 该图像接收层包含聚合物颗粒的水性分散体,常被称作胶乳。

[0034] 优选胶乳是丙烯酸胶乳、聚酯胶乳或聚氨酯胶乳。特别优选使用阴离子丙烯酸或聚氨酯胶乳。聚氨酯胶乳优选是脂族聚氨酯胶乳。

[0035] 在表2中给出合适的胶乳。

[0036] 表2

[0037]

产品名	生产商	共聚单体		
Joneryl FLX5000	BASF	苯乙烯	丙烯酸2-乙基己基酯/ α -甲基-苯乙烯	丙烯酸铵
Joneryl 8078	BASF	苯乙烯	α -甲基-苯乙烯	丙烯酸铵
Dispercoll U53	BAYER		脂族PU	
Joneryl FLX5010	BASF	苯乙烯	丙烯酸酯	丙烯酸铵
Joneryl 8050	BASF	苯乙烯	丙烯酸酯	甲基丙烯酸酯
Hycar PC84	Dow Chemical	苯乙烯	丙烯酸	丙烯酸腈 丙烯酸乙酯 N-羟基-甲基-丙烯酰胺
Carboset GA2364	Goodrich	苯乙烯	丙烯酸酯	
Joneryl 8385	BASF	quat. mod	丙烯酸酯	
Enorax PU950	Collano	阳离子	PU	
wac-17XC	Takamatu Oil & Fat Co. Ltd	阴离子	聚酯PU	
Crom-elastic C4480	Cromogenia-units S.A.	阳离子	脂族PU	
Mowilith DM 2452	Clariant	乙酸乙烯酯	veova (叔碳酸乙烯酯)	丙烯酸酯
Wellpur FM10C	Van Camp Chemicals	阳离子	脂族PU	
Neorex R989	Avecia		脂族PU	
Jetsize CE225	Eka Nobel	阳离子单体	苯乙烯	丙烯酸酯
Hycar 26084	Lubrizzol		羧基改性的丙烯酸	
Hycar 2679	Lubrizzol	丙烯酸		
Hycar 2671	Lubrizzol		丙烯酸酯	丙烯酸腈
Impranil DLU	BAYER		阴离子脂族	聚酯-聚氨酯
Impranil RSC1997	LP BAYER			聚氨酯
Impranil RSC3040	LP BAYER			聚氨酯
Bayhydrol XP2558	BAYER			
Airflex EPI7	Air Products		乙酸乙烯酯	乙烯
Polysol EVA550	Showa Denko K.K.		乙酸乙烯酯	乙烯

[0038] 该胶乳可以是自交联胶乳。

[0039] 在表3中给出合适的自交联树脂。

[0040] 表3

[0041]

产品名	生产商	类型
Acronal LR 8977	BASF	丙烯酸
Acronal S 760	BASF	丙烯酸
Joncryl 1580	BASF	丙烯酸
Joncryl 8380	BASF	丙烯酸
Joncryl 8383	BASF	丙烯酸
Joncryl 8384	BASF	丙烯酸
Joncryl 8385	BASF	丙烯酸
Joncryl 8386	BASF	丙烯酸
Joncryl 8300	BASF	丙烯酸
Joncryl 8311	BASF	丙烯酸
Luhydran S 937 T	BASF	丙烯酸
NeoCryl XK-98	DSM Neo-Resins	丙烯酸酯
NeoPac R-9029	DSM Neo-Resins	脂族氨基甲酸乙酯

[0042] 多孔颜料

[0043] 该图像接收层包含多孔颜料。多孔颜料可以是无机颜料和/或聚合颜料。合适的颜料是其初级颗粒具有内部孔隙的那些。但是,合适的颜料还是其初级颗粒没有内部孔隙但由于初级颗粒的聚集形成二次颗粒(secondary particle)的那些。

[0044] 优选颜料是具有至少100平方米/克的比表面积和至少1.2毫升/平方米的孔隙率的无机颜料。

[0045] 该颜料的平均粒径优选为1至10微米,更优选2至7.5微米。

[0046] 在表4中给出合适的多孔无机颜料。

[0047] 表4

[0048]

产品名	生产商	化学组成	ϕ [μm]
Sunsphere H53	Asahi Glass	SiO ₂	5
Sunsphere H33	Asahi Glass	SiO ₂	3
Sunsphere H52	Asahi Glass	SiO ₂	5
Sunsphere H32	Asahi Glass	SiO ₂	3
Sunsphere H52	Asahi Glass	SiO ₂	5
Sunsphere H32	Asahi Glass	SiO ₂	3
Sunsphere H51	Asahi Glass	SiO ₂	5
Sunsphere H31	Asahi Glass	SiO ₂	3
Sunsil 130H-SC	Sunjin	SiO ₂	7
Sunsil 130SH	Sunjin	SiO ₂	7
Sunsil 130XH	Sunjin	SiO ₂	7
Syloid C803	Grace-Davison	SiO ₂	3.4-4.0
Syloid C807	Grace-Davison	SiO ₂	6.7-7.9

Syloid C2006	Grace-Davison	SiO ₂	5.4-6.6
Syloid ED2	Grace-Davison	SiO ₂	3.9
Syloid ED5	Grace-Davison	SiO ₂	8.4-10.2
Syloid W500	Grace-Davison	SiO ₂	7.8-9.4
Syloid W300	Grace-Davison	SiO ₂	5.3-6.3
Syloid 72	Grace-Davison	SiO ₂	4.5-5.7
Syloid 74	Grace-Davison	SiO ₂	5.9-7.5
Syloid 244	Grace-Davison	SiO ₂	2.5-3.7
Spheron L1500	CCIC/Ikeda	SiO ₂	3-15
Spheron P1500	CCIC/Ikeda	SiO ₂	7
ZeeoSphere G200	3M	SiO ₂ ;Al ₂ O ₃	5
Micral 9400	J.M. Huber	Al(OH-) ₃	
Digitex 1000	Engelhard Industries	高岭土基颜料	
Syloid SP500-11007	Grace-Davison	SiO ₂	

[0049] 优选的多孔颜料是具有优选1至10微米,更优选2至7.5微米的平均粒度和优选0.05至5毫升/克,更优选0.75至2.5毫升/克的孔体积的二氧化硅。

[0050] 该图像接收层中的多孔颜料总量优选为0.25至5克/平方米,更优选0.5至4.0克/平方米,最优选1.0至3.0克/平方米。

[0051] 其它成分

[0052] 该图像接收层除多孔颜料、聚合物颗粒的水性分散体和含有烯烃和乙烯醇单元的共聚物外还可包含其它成分,如消光剂、防腐剂、表面活性剂、着色剂和抗静电组分。

[0053] 在EP-A 2103736段落[91]和[92]中公开了优选的消光剂。优选防腐剂是可以以商品名Proxel和Bronidox K购得的1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的钠盐。

[0054] 该图像接收层还可包括如EP-A 2103736段落[0087] - [0090]中公开的不溶剂(insolubilization agent)。

[0055] 该图像接收层的总干重量优选为1.0至10.0克/平方米,更优选2.0至8.0克/平方米,最优选3.0至6.0克/平方米。

[0056] 载体

[0057] 用于胶版印刷的图像接收材料的载体可以是透明或不透明的。

[0058] 本发明中可用的载体包括树脂涂布的纤维素纸、具有由合成纤维形成的纤维结构的网幅和其中由热塑性聚合物直接挤出的膜的网幅。可通过在其中加入乳浊颜料来使树脂涂布的纤维素纸的树脂涂层不透明。可通过加入乳浊颜料来使具有由合成纤维形成的纤维结构的网幅和其中由热塑性聚合物直接挤出的膜的网幅不透明。此外,也可以通过轴向拉伸诱发的微孔形成来使其中由热塑性聚合物直接挤出的膜的网幅不透明,所述轴向拉伸诱发的微孔形成由具有比基质聚合物的玻璃化转变温度或熔点高的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或在比基质聚合物的玻璃化转变温度或熔点高的温度下熔融的结晶高聚物的差相容分散体的存在和轴向拉伸该挤出膜造成。广泛使用的基质聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺和聚酯。

[0059] 该载体优选是由聚酯、聚烯烃或聚氯乙烯制成的合成纸。

[0060] 该载体优选是其中由热塑性聚合物直接挤出的膜的网幅。该热塑性聚合物优选是聚酯。该载体优选包含至少50重量%的线性聚酯。

[0061] 根据一个特别优选的实施方案,该载体是不透明的微孔轴向拉伸的直接挤出热塑性聚合物,其包含分散在其中的至少一种具有比该热塑性聚合物的玻璃化转变温度高的玻璃化转变温度的非晶高聚物和/或至少一种具有比该热塑性聚合物的玻璃化转变温度高的熔点的结晶高聚物

[0062] 该热塑性聚合物优选是线性聚酯。

[0063] 该结晶聚合物优选选自聚乙烯,优选高密度聚乙烯、聚丙烯,优选全同立构聚丙烯和全同立构聚(4-甲基-1-戊烯)。

[0064] 该非晶聚合物优选选自聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈(SAN)-共聚物、聚丙烯酸酯、丙烯酸酯共聚物、聚甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯共聚物。

[0065] 根据一个特别优选的实施方案,该载体是具有分散在其中的5至20重量%苯乙烯-丙烯腈嵌段共聚物的不透明微孔轴向拉伸的直接挤出线性聚酯。

[0066] 该载体优选还包含乳浊颜料,该乳浊颜料优选选自二氧化硅、氧化锌、硫化锌、硫酸钡、碳酸钙、二氧化钛、磷酸铝和粘土。优选的乳浊颜料是TiO₂颜料。TiO₂颗粒可以是锐钛矿或金红石类型的。由于它们的较高遮盖力,优选使用金红石类型的TiO₂颗粒。由于TiO₂是UV敏感的,暴露在紫外线辐射中时可能形成自由基,通常用Al、Si、Zn或Mg氧化物涂布TiO₂颗粒。在本发明中优选使用具有Al₂O₃或Al₂O₃/SiO₂涂层的这样的TiO₂颗粒。在US6849325中公开了其它优选的TiO₂颗粒。

[0067] 该载体可进一步包含选自增白剂或荧光增白剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂和着色剂的一种或多种成分。

[0068] 在W02008040670中公开了特别优选的载体并包含连续相线性聚酯基质,其具有分散在其中的非交联无规SAN-聚合物和分散或溶解在其中的至少一种选自无机乳浊颜料、增白剂、着色剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂和阻燃剂的成分,其中该膜是白色、微孔的、不透明的和轴向拉伸的;该线性聚酯基质具有基本由至少一种芳族二羧酸、至少一种脂族二醇和任选至少一种脂族二羧酸构成的单体单元;线性聚酯与非交联SAN聚合物的重量比为2.0:1至19.0:1;且所述至少一种芳族二羧酸酯单体单元之一是间苯二甲酸酯且所述间苯二甲酸酯以所述线性聚酯基质中的所有二羧酸酯单体单元的10摩尔%或更低的浓度存在于所述聚酯基质中

[0069] 在W02008040699中公开了制备载体的优选方法。

[0070] 底层(Subbing layer)

[0071] 为了改进图像接收层至载体的粘合,可以在图像接收层和载体之间提供一个或多个底层。该底层优选包含含偏二氯乙烯的共聚物,例如偏二氯乙烯 - 甲基丙烯酸 - 衣康酸共聚物。

[0072] 为了优化该图像接收材料的抗静电性质,该底层优选包含抗静电剂。优选的抗静电剂是如EP-As 564911、570795和686662中公开的PEDOT/PSS分散体。

[0073] 制造图像记录材料的方法

[0074] 还通过制备用于胶版印刷的图像接收材料的方法实现本发明的方面,所述方法包括步骤:

- [0075] (i)提供具有两面的载体，
- [0076] (ii)任选在载体的一面或两面上施加底层，和
- [0077] (iii)在任选带底层的载体的一面或两面上施加如上所述的图像接收层，
- [0078] 优选在所述载体的两面上都施加底层和图像接收层。再更优选地，在所述载体的两面上的底层和图像接收层相同。
- [0079] 由于通常通过挤出法——其中首先形成厚膜，接着纵向和随后横向拉伸该厚膜——制造载体，优选在纵向拉伸步骤后提供所述底层，同时优选在横向拉伸步骤后施加图像记录层。

实施例

[0080] 材料

[0081] 除非另行规定，实施例中所用的所有材料易获自标准来源，如Aldrich Chemical Co. (Belgium)和Acros (Belgium)

[0082] • SiO₂，来自Grace GMBH的Syloid 244在水中的20重量%分散体

[0083] • Joncryl FLX 5010，来自BASF的苯乙烯-丙烯酸聚合物在水中的45重量%分散体

[0084] • PVA-1，来自ACETEX的完全水解的(97.5 - 99.5摩尔%)聚乙烯醇的3.81重量%水溶液

[0085] • 表面活性剂，来自Dupont的Zonyl FS0100在异丙醇中的5重量%溶液

[0086] • 消光剂，平均粒径为7-8微米的甲基丙烯酸酯/苯乙烯丙烯酸酯消光剂

[0087] • Exceval AQ-4104、Exceval HR-3010、Exceval RS-2117、Exceval RS-1717、Exceval RS-1713、Exceval RS-4105、Exceval RS-2713、Exceval RS-2817、乙烯醇 - 乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物在DW/苯氧乙醇 (947 g/10 g)中的4重量%溶液，都来自KURARAY

[0088] • S-LEC KW-1，来自SEKISUI的乙烯醇-乙酸乙烯酯-乙烯醇缩丁醛共聚物的20重量%水溶液

[0089] • Polyviol LL603，来自WACKER CHEMIE的乙烯醇-乙酸乙烯酯-异丙醇-乙酸异丙醇的20重量%水溶液

[0090] • Polyviol LL620，来自WACKER CHEMIE的乙烯醇-乙酸乙烯酯-叔碳酸乙烯酯共聚物的20重量%水溶液

[0091] • MP103，来自KURARAY的用亲水和疏水基团改性的乙烯醇 - 乙酸乙烯酯共聚物在DW/苯氧乙醇 (950/10)中的4重量%溶液

[0092] • S-LEC KW-3，来自SEKISUI的乙烯醇-乙酸乙烯酯-乙烯醇缩丁醛共聚物的20重量%水溶液

[0093] • Poval KL118，来自KURARAY的羧化乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物在DW/苯氧乙醇 (950/10)中的4重量%溶液

[0094] • Michem EM39235，来自MICHELMAN的35重量%高密度聚乙烯蜡

[0095] • Chemguard S-550，来自CHEMGUARD的全氟烷基聚醚表面活性剂在异丙醇中的5重量%溶液

[0096] • Mersolat H，来自Lanxess的表面活性剂

[0097] • Kieselso1 100F，来自HC STARCK的胶态二氧化硅

[0098] • PEDOT/PSS, 聚(乙烯二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)钠盐。

[0099] AB-D360印刷机上的积尘试验

[0100] 125张(尺寸A4)试验材料运行经过AB-D360印刷机4次。由此使试验材料与橡皮布(blanket)接触500次。

[0101] 定性评估橡皮布上的积尘。在各实施例中,对照基准(0)评估所有样品(+更好,-更差)。

[0102] 耐水性试验

[0103] 在Heidelberg GT046印刷机上使用Novavit K+E800印刷油墨在试样上印刷图像。

[0104] 在干燥至少24小时后,将一部分印刷样品在装有自来水的杯中放置24小时。

[0105] 随后,该湿样品用指甲划擦3次。定性评估印刷图像上的损伤。在各实施例中,对照基准(0)评估所有样品(+更好,-更差)。

[0106] 实施例1

[0107] 载体的制备

[0108] 在载体的两面上都提供具有表5的组成的底层。如EP-A 2103736(实施例1和实施例1/LS1/BS1;第19页,表1和2)中公开的那样制备载体。

[0109] 表5

[0110]

成分	mg/m ²
PEDOT/PSS (1/2.46)	3.33
88%偏二氯乙烯、10%丙烯酸甲酯和2%衣康酸的共聚物	294.54
Mersolat H	0.11
Kieselso1 100F-30	32.72
D-葡萄糖	24.90
山梨糖醇	57.00

[0111] 实施例2

[0112] 在45℃的涂布温度下以33微米厚度在实施例1中所述的载体上施加具有如表6中给出的组成的涂料溶液。

[0113] 表6

[0114]

成分(g)	COMP-01	INV-01	INV-02	INV-03	INV-04
DW	873.5	899.5	899.5	899.5	899.5
SiO ₂	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0
Joncryl FLX 5010	466.0	466.0	466.0	466.0	466.0
PVA-1	550.5	-	-	-	-
Exceval RS4104	-	524.5	-	-	-
Exceval HR3010	-	-	524.5	-	-
Exceval RS2117	-	-	-	524.5	-
Exceval RS1717	-	-	-	-	524.5
表面活性剂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0

消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
-----	------	------	------	------	------

[0115]

成分(g)	INV-05	INV-06	INV-07	INV-08
DW	899.5	899.5	899.5	899.5
SiO ₂	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0
Joncryl FLX 5010	466.0	466.0	466.0	466.0
Exceval RS1713	524.5	-	-	-
Exceval RS4105	-	524.5	-	-
Exceval RS2713	-	-	524.5	-
Exceval RS2817	-	-	-	524.5
表面活性剂	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0

[0116] 用25重量% NH₃水溶液将该涂料溶液的pH调节至8.1。

[0117] 在表7中给出成分的干涂层重量。

[0118] 表7

[0119]

干重量 (g/m ²)	COMP-01	INV-01	INV-02	INV-03	INV-04
Joncryl FLX 5010	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
PVA-1	0.23	-	-	-	-
Exceval RS4104	-	0.23	-	-	-
Exceval HR3010	-	-	0.23	-	-
Exceval RS2117	-	-	-	0.23	-
Exceval RS1717	-	-	-	-	0.23
SiO ₂	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
表面活性剂	0.094	0.094	0.093	0.093	0.093
总计	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96

[0120]

干重量 (g/m ²)	INV-05	INV-06	INV-07	INV-08
Joncryl FLX 5010	2.31	2.31	2.31	2.31
Exceval RS1713	0.23	-	-	-
Exceval RS4105	-	0.23	-	-
Exceval RS2713	-	-	0.23	-
Exceval RS2817	-	-	-	0.23
SiO ₂	2.31	2.31	2.31	2.31
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10
表面活性剂	0.094	0.094	0.093	0.093
总计	4.96	4.96	4.96	4.96

[0121] 对所有样品施以积尘试验和耐水性试验。结果显示在表8中。

[0122] 表8

[0123]

	水溶性粘合剂	水解(mol.%)	乙烯	积尘	耐水性
COMP-01	PVA-1	97.5 - 99.5	0	0	0
INV-01	Exceval AQ-4104	98.0-99.0	4	+	+++
INV-02	Exceval HR-3010	99.0-99.4	3	+	0
INV-03	Exceval RS-2117	97.5-99.0	2	0/+	+
INV-04	Exceval RS-1717	92.0-94.0	1	0/+	0
INV-05	Exceval RS-1713		1	+	0
INV-06	Exceval RS-4105	97.5-99.0	4	+	++
INV-07	Exceval RS-2713	92.0-94.0	2	+	--
INV-08	Exceval RS-2817	95.5-97.5	2	+	+

[0124] 从表8的结果清楚看出,具有乙烯醇 - 乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物的所有样品与具有乙烯醇 - 乙酸乙烯酯共聚物的对比例相比具有改进的性质。用具有最高乙烯含量的那些共聚物(INV-01和INV-06)获得最佳结果。

[0125] 实施例3

[0126] 在实施例3中,测试各种共聚物。

[0127] 在45℃的涂布温度下以33微米厚度在实施例1中所述的载体上施加具有如表9中给出的组成的涂料溶液。

[0128] 表9

[0129]

成分 (g)	COMP-02	COMP-03	INV-09	COMP-04	COMP-05
DW	873.5	899.5	899.5	1319.0	1319.0
SiO ₂	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0
Joncryl FLX 5010	466.0	466.0	466.0	466.0	466.0
PVA-1	550.5	-	-	-	-
Poval 103	-	524.5	-	-	-
Exceval RS4104	-	-	524.5	-	-
S LEC KW-1	-	-	-	105.0	-
Polyviol LL603	-	-	-	-	105.0
表面活性剂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0130]

成分 (g)	COMP-06	COMP-07	COMP-08	INV-10	COMP-09
DW	1319.0	899.5	1319.0	899.5	899.5
SiO ₂	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0
Joncryl FLX 5010	466.0	466.0	466.0	466.0	466.0
Polyviol LL620	105.0	-	-	-	-
MP103	-	524.5	-	-	-

S LEC KW-3	-	-	105.0	-	-
Exceval RS4105	-	-	-	524.5	-
Poval KL118	-	-	-	-	524.5
表面活性剂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0131] 用25重量% NH₃水溶液将该涂料溶液的pH调节至8.1。

[0132] 在表10中给出成分的干涂层重量。

[0133] 表10

[0134]

干重量 (g/m ²)	COMP-02	COMP-03	INV-09	COMP-04	COMP-05
Joncryl FLX 5010	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
PVA-1	0.23	-	-	-	-
Poval 103	-	0.23	-	-	-
Exceval RS4104	-	-	0.23	-	-
S LEC KW-1	-	-	-	0.23	-
Polyviol LL603	-	-	-	-	0.23
SiO ₂	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
表面活性剂	0.094	0.094	0.093	0.093	0.093
总计	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96

[0135]

干重量 (g/m ²)	COMP-06	COMP-07	COMP-08	INV-10	COMP-09
Joncryl FLX 5010	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
Polyviol LL620	0.23	-	-	-	-
MP103	-	0.23	-	-	-
S LEC KW-3	-	-	0.23	-	-
Exceval RS4105	-	-	-	0.23	-
Poval KL118	-	-	-	-	0.23
SiO ₂	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
表面活性剂	0.094	0.094	0.093	0.093	0.093
总计	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96

[0136] 对所有样品施以积尘试验和耐水性试验。结果显示在表11中。

[0137] 表11

[0138]

		积尘	耐水性
COMP-02	PVA-1	0	0
COMP-03	Poval 103	++	---
INV-09	Exceval RS4104	++	++

COMP-04	S LEC KW-1	0	-
COMP-05	Polyviol LL603	+	0
COMP-06	Polyviol LL620	++	--
COMP-07	MP103	+	--
COMP-08	S LEC KW-3	0	--
INV-10	Exceval RS4105	++	0/-
COMP-09	Poval KL118	+	0

[0139] 从表11的结果清楚看出,用包含乙烯醇 - 乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物的那些样品获得成尘性和耐水性方面的最佳结果。

[0140] 实施例4

[0141] 在45℃的涂布温度下以33微米厚度在实施例1中所述的载体上施加具有如表12中给出的组成的涂料溶液。

[0142] 表12

[0143]

成分 (g)	INV-11	INV-12	INV-13	INV-14	INV-15
DW	1292.0	953.0	966.0	979.0	613.0
SiO ₂	819.0	819.0	819.0	819.0	819.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	26.0	26.0	13.0	-	26.0
Exceval RS4104	339.0	678.0	678.0	678.0	1018.0
Chemguard S550	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0144]

成分 (g)	INV-16	INV-17	INV-18	INV-19	INV-20
DW	1383.0	1044.0	1057.0	1070.0	704.0
SiO ₂	728.0	728.0	728.0	728.0	728.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	26.0	26.0	13.0	-	26.0
Exceval RS4104	339.0	678.0	678.0	678.0	1018.0
Chemguard S550	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0145]

成分 (g)	INV-21	INV-22	INV-23	INV-24	INV-25
DW	1475.0	1136.0	1149.0	1162.0	796.0
SiO ₂	636.0	636.0	636.0	636.0	636.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	26.0	26.0	13.0	-	26.0
Exceval RS4104	339.0	678.0	678.0	678.0	1018.0
Chemguard S550	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0

消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
-----	------	------	------	------	------

[0146] 用25重量% NH₃水溶液将该涂料溶液的pH调节至8.1。

[0147] 在表13中给出成分的干涂层重量。

[0148] 表13

[0149]

干重量 (g/m ²)	INV-11	INV-12	INV-13	INV-14	INV-15
SiO ₂	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.1	0.1	0.05	-	0.1
Exceval RS4104	0.15	0.30	0.30	0.30	0.45
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0150]

干重量 (g/m ²)	INV-16	INV-17	INV-18	INV-19	INV-20
SiO ₂	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.1	0.1	0.05	-	0.1
Exceval RS4104	0.15	0.30	0.30	0.30	0.45
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0151]

干重量 (g/m ²)	INV-21	INV-22	INV-23	INV-24	INV-25
SiO ₂	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.1	0.1	0.05	-	0.1
Exceval RS4104	0.15	0.30	0.30	0.30	0.45
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0152] 在表14中给出耐水性试验的结果。

[0153] 表14

[0154]

	耐水性
INV-11	0
INV-12	0/+
INV-13	+
INV-14	+
INV-15	+
INV-16	0
INV-17	+

INV-18	++
INV-19	++
INV-20	++
INV-21	0
INV-22	+
INV-23	++
INV-24	++
INV-25	++

[0155] 用具有最高的乙烯醇 - 乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物浓度的那些样品获得最佳结果。

[0156] 实施例5

[0157] 在45℃的涂布温度下以33微米厚度在实施例1中所述的载体上施加具有如表15中给出的组成的涂料溶液。

[0158] 表15

[0159]

成分 (g)	INV-26	INV-27	INV-28	INV-29	INV-30
DW	1292.0	1383.0	1775.0	1565.0	1656.0
SiO ₂	819.0	728.0	636.0	546.0	455.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	26.0	26.0	13.0	-	26.0
Exceval RS4104	339.0	339.0	339.0	339.0	339.0
Chemguard S550	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0160]

成分 (g)	INV-31	INV-32	INV-33	COMP-10	INV-34
DW	0	953.0	1461.0	1631.0	1318.0
SiO ₂	819.0	819.0	819.0	819.0	819.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	26.0	26.0	13.0	-	26.0
Exceval RS4104	1631.0	678.0	170.0	-	339.0
Chemguard S550	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0

[0161]

成分 (g)	INV-35	INV-36	INV-37
DW	1253.0	1187.0	1058.0
SiO ₂	819.0	819.0	819.0
Joncryl FLX 5010	464.0	464.0	464.0
Michem EM39235	65.0	131.0	260.0
Exceval RS4104	339.0	339.0	339.0

Chemguard S550	15.0	15.0	15.0
消光剂	45.0	45.0	45.0

[0162] 用25重量% NH₃水溶液将该涂料溶液的pH调节至8.1。

[0163] 在表16中给出成分的干涂层重量。

[0164] 表16

[0165]

干重量 (g/m ²)	INV-26	INV-27	INV-28	INV-29	INV-30
SiO ₂	1.80	1.60	1.40	1.20	1.00
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Exceval RS4104	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0166]

干重量 (g/m ²)	INV-31	INV-32	INV-33	COMP-10	INV-34
SiO ₂	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.10	0.10	0.10	0.10	-
Exceval RS4104	0.75	0.30	0.07	-	0.15
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

[0167]

干重量 (g/m ²)	INV-35	INV-36	INV-37
SiO ₂	1.80	1.80	1.80
Joncryl FLX 5010	2.30	2.30	2.30
Michem EM39235	0.25	0.50	1.00
Exceval RS4104	0.15	0.15	0.15
Chemguard S550	0.0083	0.0083	0.0083
消光剂	0.10	0.10	0.10

[0168] 对所有样品施以积尘试验和耐水性试验。结果显示在表17中。

[0169] 表17

[0170]

	积尘	耐水性
INV-26	0	0
INV-27	0	0
INV-28	0	0
INV-29	0	0
INV-30	0	0
INV-31	-	+ + +

INV-32	+ +	+ + +
INV-33	0	0
COMP-10	-	0
INV-34	+	0
INV-35	+	0
INV-36	+ +	0
INV-37	+ +	0

[0171] 从表17的结果清楚看出,包含乙烯醇 - 乙酸乙烯酯 - 乙烯共聚物的所有本发明样品与没有这样的共聚物的样品相比具有更好的积尘和耐水性质。用具有水溶性或分散性共聚物的最高浓度的那些样品(INV-31和INV-32)获得最佳耐水性。较高的蜡量也改进积尘(INV-36和INV-37)。