



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 162 T2 2004.12.30**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 946 662 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 162.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/20085**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 948 171.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/27171**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.11.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.06.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 11/10**
C09D 4/06

(30) Unionspriorität:

767743 17.12.1996 US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Co., St.
Paul, Minn., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB

(72) Erfinder:

CHRISTIAN, D., Paul, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **HÄRTBARE TINTENZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Tintenzusammensetzungen, die durch Aussetzen an aktinische Strahlung, wie ultraviolette Strahlung, härtbar sind und die ein aliphatisches Acrylat-funktionalisiertes Makromonomer enthalten. Die Erfindung betrifft auch Schutzbeschichtungszusammensetzungen, die diese Makromonomere enthalten.

[0002] Die Verwendung von aktinischer Strahlung, wie ultraviolette Strahlung, zum Härten von Tintenzusammensetzungen ist auf dem Fachgebiet allgemein bekannt. Ultraviolette Strahlung kann zum Härten verschiedener Arten von Tinten, wie Thiolentinten, Tinten, hergestellt aus Aryldiazoniumsalzen und Epoxyharzen, und Tinten verwendet werden, die Acrylate, einschließlich acrylierte Epoxide und Urethane, enthalten. Von diesen sind Acrylat enthaltende Tinten häufig bevorzugt, da sie zu vernünftigen Preisen verfügbar sind und gute Lagerstabilität zusätzlich zu ihren geeigneten Eigenschaften als Tinten aufweisen.

[0003] UV-härtbare Tinten des Acrylattyps werden typischerweise aus einem Pigment hergestellt, das in einer reaktiven Basis dispergiert ist, die Photoinitiatoren, reaktive Monomere oder Oligomere, Konservierungsmittel, Fließmittel usw. enthalten kann. Die Eigenschaften der Tinte, wie Viskosität, Glanz und Vernetzungsdichte, können durch Variieren der Arten und/oder Anteile der reaktiven Verdünnungsmittel, die in der Formulierung verwendet werden, eingestellt werden.

[0004] US-A-3,856,744 beschreibt photopolymerisierbare Tintenzusammensetzungen, die einen ethylenisch ungesättigten β -Hydroxyester, ein Polyitaconat und gegebenenfalls ein Polyacrylat enthalten, das als reaktives Verdünnungsmittel dient. Die Zusammensetzungen müssen 2 bis 10 Gew.-% des Polyitaconats enthalten.

[0005] US-A-4,826,890 zeigt strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzungen, die ein Copolymer von Dialkylmuconat und p-Acetoxystyrol, eine polyethylenisch ungesättigte strahlungspolymerisierbare Verbindung und gegebenenfalls ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, wie ein Acrylat oder Methacrylat, umfassen. Zusätzliche Beispiele von strahlungshärtbaren Beschichtungen sind in EP-A-457499; US-A-4,668,601; US-A-5,106,885; und US-A-4,265,723 zu finden.

[0006] Makromonomere, auch als Monomere mit hohem Molekulargewicht bekannt, sind große Moleküle, die aus sich wiederholenden monomeren Einheiten aufgebaut sind und eine polymerisierbare Endgruppe als Endgruppe aufweisen. Diese großen Monomere wurden lang zur Herstellung von Pfpfcopolymeren verwendet, um gleichförmige Seitenketten oder Verzweigungen bereitzustellen. US-A-3,786,116 und 3,842,059 sind Beispiele der Verwendung von Makromonomeren zur Synthese von Pfpfcopolymeren. Acrylat enthaltende Makromonomere sind bekannt, wie zum Beispiel in US-A-5,147,952 ersichtlich.

[0007] Es wurden Versuche unternommen, Makromonomere in UV-härtbare Tinten einzubauen. EP-A-187 045 zeigt die Verwendung von Makromonomeren in der Herstellung von strahlungshärtbaren Drucktinten. Die verwendeten Makromonomere weisen eine sich wiederholende Einheit auf, die ein vinylaromatisches Monomer ist. Eigenschaften, wie Lagerstabilität, Haftfähigkeit, Haltbarkeit usw., werden der großen Masse des vinylaromatischen Monomers im Makromonomer zugeordnet. Jedoch können Zusammensetzungen, die hohe Anteile an aromatischem Monomer enthalten, bestimmte nicht erwünschte Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel können diese Zusammensetzungen anfällig für Zersetzung durch ultraviolettes Licht sein, was schlechte Haltbarkeit und kurze Produktlebensdauer für Anwendungen ergibt, bei denen wesentliches Aussetzen an Bedingungen im Freien erforderlich ist. Ein aromatisches Makromonomer enthaltende Tintenzusammensetzungen haften nicht gut an nicht aromatischen Polymersubstraten, wie Polymethylmethacrylat, was sie weniger gut geeignet zur Verwendung in Zusammensetzungen macht, die solche Materialien enthalten.

[0008] WO-A-95/98596 betrifft eine dunkel (insbesondere schwarz) pigmentierte, strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzung, die zur Herstellung eines Films mit geringem Glanz, z. B. mit Glanzwerten unter 30%, angepaßt ist. Die Zusammensetzung umfasst: ein Harzbindemittel mit mehreren Acrylyloxygruppen, das durch Aussetzen an Strahlung in Gegenwart einer Photoinitiatorverbindung härtbar ist, eine Photoinitiatorverbindung und schwarzes Siliciumdioxidpigment. Monomere mit Monoacrylatfunktionalität, die mit der Verbindung mit Polyacrylyloxyfunktionalität vernetzen, können gegebenenfalls in der Beschichtungszusammensetzung vorhanden sein.

[0009] EP-B-0 187 045 betrifft eine strahlungshärtbare Drucktinte, umfassend ein Gemisch eines Oligomers oder Prepolymers und einer wirksamen Menge eines Farbmittels in einem flüssigen strahlungspolymerisierbaren monomeren Verdünnungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass:

(A) das Oligomer oder Prepolymer ein thermoplastisches Makromonomer der Formel $R-(Z)_n-X$ umfasst, in dem R ein Kohlenwasserstoffrest ist, der bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Z ein vinylaromatisches Monomer ist, n eine solche positive ganze Zahl ist, dass das Zahlenmittel des Molekulargewichts von $(Z)_n$ 2000 bis 50000 beträgt und X eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Endgruppe ist, und das Makromonomer 5 bis 80 Gew.-% des Gemisches bildet;

(B) das flüssige strahlungspolymerisierbare Monomerverdünnungsmittel 20 bis 25 Gew.-% des Gemisches bildet und mindestens 10 Gew.-% des Verdünnungsmittels eine polyethylenisch ungesättigte Substanz ist; und

(C) die Tinte auch 0 bis 20 Gew.-% eines strahlungsreaktiven Radikalinitiators enthält.

[0010] US-A-4,312,726 betrifft organische Polymerverbindungen mit halbletechelen olefinisch ungesättigten Einheiten, die der allgemeinen Formel $V-W-(X)_x-(Y-V)_y-H$ entsprechen, wobei V der Rest einer organischen Verbindung ist, die mindestens einen polymerisierbaren Alkenrest und einen anderen Rest enthält, der zur Umsetzung mit den funktionellen Gruppen von organischen Verbindungen mit den durch W und Y dargestellten Resten in der Lage ist; W der Rest eines Kettenübertragungsmittels RSH ist, R ein organischer Rest mit mindestens einer Hydroxyl- oder Carboxylgruppe ist; X der Rest einer organischen Verbindung ist, die einen polymerisierbaren Alkenrest enthält; Y der Rest einer organischen Verbindung ist, die einen polymerisierbaren Alkenrest und mindestens einen anderen reaktiven Rest enthält, ausgewählt aus Hydroxyl-, Carboxyl-, Säureanhydrid- und Epoxygruppen; Y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

[0011] Es besteht ein Bedarf an strahlungshärtbaren Tintenzusammensetzungen, die haltbar sind, nach Härten beständig gegen ultraviolettes Licht sind und gut an Acrylatsubstraten haften.

[0012] Die Erfindung stellt eine strahlungshärtbare Tinte wie in Anspruch 1 definiert bereit. Diese Tinten bieten nach Härten gute Beständigkeit gegen ultraviolettes Licht, weisen ausgezeichnete Haftung an Acrylatfolien-substraten, wie Polymethylmethacrylat, auf und können entweder transparent oder trüb sein.

[0013] Die Erfindung stellt weiter eine strahlungshärtbare Beschichtung wie in Anspruch 10 definiert bereit. Erfindungsgemäße strahlungshärtbare Beschichtungen stellen eine haltbare Schutzschicht für eine breite Reihe von Substraten bereit.

[0014] Die Erfindung stellt ferner ein retroreflektierendes Bahnenmaterial bereit, das eine retroreflektierende Schicht und ein auf dieser Schicht aus der strahlungshärtbaren Tinte gebildetes Bild umfasst. Das Bahnenmaterial kann eine Deckschicht umfassen, die aus der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Beschichtung gebildet wird und an einem Substrat haften kann, wobei ein Signalgegenstand gebildet wird.

[0015] Wie hier verwendet, schließt der Begriff "aliphatisch" alle nicht aromatischen acylischen oder cyclischen Funktionalitäten ein. Die aliphatischen Einheiten können gesättigt oder ungesättigt und können substituiert sein.

[0016] Die in der Erfindung verwendeten Makromonomere umfassen eine oder mehrere aliphatische sich wiederholende Einheiten, die die Härtung der Tinte bzw. Beschichtung nicht beeinträchtigen und eine aliphatisch ethylenisch ungesättigte Endgruppe aufweisen. Diese Makromonomere weisen im Allgemeinen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 3000 bis 15000 auf.

[0017] Die Haltbarkeit und Beständigkeit gegen ultraviolettes Licht der Tinten macht sie besonders für Verwendungen geeignet, bei denen Verwendung im Freien in Erwägung gezogen wird, wie das Versehen von retroreflektierendem Bahnenmaterialien mit Bildern für haltbare Verkehrssignalanwendungen. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann allein oder in Kombination mit der Tinte verwendet werden, um zusätzlichen Schutz vor ultravioletter Licht und Beständigkeit gegen Verwittern bereitzustellen.

[0018] Der Makromonomerbestandteil der Tintenzusammensetzung ist ein aliphatisches Molekül, das im Allgemeinen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von etwa 3000 bis 15000, vorzugsweise etwa 6000 bis 10000 aufweist, das aus einer oder mehreren aliphatischen sich wiederholenden Einheiten aufgebaut ist und eine polymerisierbare Endgruppe aufweist. Der Einschluß eines solchen Makromonomers verbessert die Haftung der Tinte an Folien des Acrylattyps, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), und stellt auch gute Lösungsmittelbeständigkeitseigenschaften bereit.

[0019] Die sich wiederholenden Einheiten, die das Makromonomer bilden, sind aliphatisch, d. h. sie enthalten keine aromatische Funktionalität. Diese cyclischen oder acylischen aliphatischen sich wiederholenden Einheiten

ten können entweder gesättigt oder ungesättigt sein und können wie gewünscht mit nicht aromatischen Substituentenresten substituiert sein. Beispiele geeigneter sich wiederholender Reste schließen aliphatische ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Ester und andere Reste ein, die die Härtung der Tinte nicht beeinträchtigen. Von diesen sind ethylenisch ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure und Methacrylsäure, unter den bevorzugten sich wiederholenden Resten im Makromonomerbestandteil der Tinten. Die im Makromonomer vorhandenen sich wiederholenden Reste können gleich oder verschieden sein.

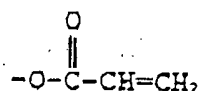
[0020] Die aliphatische, ethylenisch ungesättigte Endgruppe des Makromonomers ist zur Reaktion mit einem oder mehreren der reaktiven Acrylat-Monomere in der Lage, die zur Herstellung der Tinten verwendet werden. Diese reaktive Funktionalität ermöglicht, dass das Makromonomer direkt zu bestimmten Foliensubstraten durch Radikalpolymerisation vernetzt wird, die durch Aussetzen an ultraviolette Strahlung gestartet wird. Beispiele der für das Makromonomer geeigneten Endgruppen schließen ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acryl- und Methacrylsäure, ein.

[0021] Bevorzugte Makromonomere sind jene, die eine sich wiederholende Methylmethacrylat-, Isobutylmethacrylat- oder Isobutylmethacrylat/Isooctylacrylat-Einheit aufweisen. Insbesondere bevorzugte Makromonomere weisen eine sich wiederholende Methylmethacrylateinheit und Methacrylsäure (Methacryloyl)-Endgruppe auf. Geeignete Methylmethacrylat-Makromonomere sind im Handel als Makromonomerharze AA-10 und AA-6 von Toagosei Co. LTD., Tokyo, Japan und Makromonomerharz ELVACITE EP-M1010 von ICI Acrylics, Inc., Wilmington, DE erhältlich.

[0022] Das Makromonomer ist in den erfindungsgemäßen Tinten in einer wirksamen Menge vorhanden, um die Tinte mit den gewünschten Haftungs-, Witterungs- und Lösungsmittelbeständigkeitseigenschaften bereitzustellen. Im Allgemeinen beträgt das Makromonomer etwa 10 bis 60 Gew.-% der Tinte, vorzugsweise etwa 25 bis 35 Gew.-%.

[0023] Ein oder mehrere reaktive Acrylat-Monomere sind in den Tintenzusammensetzungen vorhanden. Diese reaktiven Monomere dienen als Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel für das Makromonomer und die anderen Bestandteile; als Pigmentbindemittel, als Mittel zum Verringern der Viskosität und als Vernetzungsmittel.

[0024] Vorzugsweise weist das Acrylat-Monomer eine endständige Vinylgruppe und stärker bevorzugt eine Endgruppe



auf. Das reaktive Acrylat-Monomer kann ein Gemisch von Mono- und Diacrylaten umfassen. Das Diacrylat : Monoacrylat-Verhältnis beträgt vorzugsweise etwa 2 : 1 bis 0,85 : 1.

[0025] Besonders bevorzugte reaktive Acrylat-Monomere schließen Hexandioldiacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Isobornylacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrlat ein.

[0026] Das reaktive Acrylat-Monomer oder die kombinierten reaktiven Acrylat-Monomere betragen im Allgemeinen etwa 25 bis 70 Gew.-% der Tintenzusammensetzung, vorzugsweise etwa 45 bis 55 Gew.-%. Wenn ein Gemisch der reaktiven Acrylat-Monomere verwendet wird, kann die Menge jedes verwendeten Monomers wie erforderlich variiert werden, um die endgültige Zusammensetzung mit der gewünschten Kombination von Eigenschaften bereitzustellen.

[0027] Ein nicht reaktives Lösungsmittel kann in der Tinte, falls erforderlich, enthalten sein, um Eigenschaften, wie verbesserten Fluß oder Benetzung, bereitzustellen. Beispiele solcher Lösungsmittel schließen organische Lösungsmittel, wie Ethanol, Isopropanol, Methylethylketon und dgl. ein.

[0028] Das in der Tintenzusammensetzung verwendete Farbmittel stellt die gewünschte Farbe bereit. Haltbare Pigmente sind zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Tinten bevorzugt, was bedeutet, dass sie gute Haltbarkeit im Freien aufweisen und einem Ausbleichen nach Aussetzen an Sonne und Witterung widerstehen.

[0029] Die in der Erfindung geeigneten Pigmente können organisch oder anorganisch sein. Geeignete anorganische Pigmente schließen Ruß und Titandioxid (TiO₂) ein, während geeignete organische Pigmente Phthalocyanine, Anthrachinone, Perlene, Carbazole, Monoazo- und Disazobenzimidazolone, Isoindolinone, Monoa-

zonaphthol, Diarylidpyrazolon, Rhodamin, Indigoid, Chinacridon, Diazopyranthron, Dinitranilin, Pyrazolon, Dianisidin, Pyranthron, Tetrachlorisoindolinon, Dioxazin, Monoazoacrylid, Anthrapyrimidin einschließen. Es ist für den Fachmann ersichtlich, dass organische Pigmente unterschiedlich schattiert sind oder sogar unterschiedliche Farben aufweisen, abhängig von den funktionellen Gruppen, die an dem Hauptmolekül hängen.

[0030] Im Handel erhältliche Beispiele geeigneter organischer Pigmente schließen die unter den Handelsbezeichnungen PB 1, PB 15, PB 15:1, PB 15:2, PB 15:3, PB 15:4, PB 15:6, PB 16, PB 24 und PB 60 (Blaupigmente); PB 5, PB 23 und PB 25 (Braunpigmente); PY 3, PY 14, PY 16, PY 17, PY 24, PY 65, PY 73, PY 74, PY 83, PY 95, PY 97, PY 108, PY 109, PY 110, PY 113, PY 128, PY 129, PY 138, PY 139, PY 150, PY 154, PY 156 und PY 175 (Gelbpigmente); PG 1, PG 7, PG 10 und PG 36 (Grünpigmente); PO 5, PO 15, PO 16, PO 31; PO 34, PO 36, PO 43, PO 48, PO 51, PO 60 und PO 61 (Orangepigmente); PR 4, PR 5, PR 7, PR 9, PR 22, PR 23, PR 48, PR 48:2, PR 49, PR 112, PR 122, PR 123, PR 149, PR 166, PR 168, PR 170, PR 177, PR 179, PR 190, PR 202, PR 206, PR 207 und PR 224 (rot); PV 19, PV 23, PV 37, PV 32 und PV 42 (Violett-pigmente); und PBLACK (schwarz) ein.

[0031] Das Pigment wird im Allgemeinen in die Tintenzusammensetzung durch Mahlen des Pigments in ausgewählte reaktive Monomere oder das Makromonomerharz eingemischt. Wenn die Tinte bei Anwendungen zu verwenden ist, in denen die Tinte in Kombination mit einer retroreflektierenden Rückseite verwendet wird, muss das Pigment zu einer Teilchengröße gemahlen werden, die ausreichende Transparenz bereitstellt, um Retroreflexion zu ermöglichen und die retroreflektierende Farbe bereitzustellen. Das kann zum Beispiel durch Mahlen des Pigments erreicht werden. Obwohl die genaue Größe mit der Art des verwendeten Pigments variiert, stellt Mahlen des Pigments zu einer Teilchengröße von etwa 10 bis 100 nm die gewünschte Transparenz bereit. Eine Menge von 1 bis 15 Gew.-% Pigment wird verwendet, um die gewünschte Farbe und Intensität für die Tinte bereitzustellen. Die genaue verwendete Menge variiert mit dem verwendeten Pigment und der gewünschten Farbe.

[0032] Ein Photoinitiator ist in den Tinten enthalten, um zu ermöglichen, dass die Zusammensetzung nach Aussetzen an aktinische Strahlung, wie ultraviolette Strahlung, härtet. Jeder auf dem Fachgebiet bekannte Photoinitiator kann verwendet werden, wie Phosphinoxid, Photoinitiatoren vom alpha-Abspaltungstyp oder Wasserstoff-Abstraktionstyp, z. B. Bisacetophosphinoxid vermischt mit einem α -Hydroxyacetophenon. Bevorzugte Photoinitiatoren schließen IRGACURE Sorte 184, 651, 369, 1700, 1800 und 1850 und DAROCUR Sorte 1173 und 4265 von Ciba-Geigy Inc., Ardsey, NY ein.

[0033] Der Photoinitiator ist in Mengen von 1 bis 6 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorhanden.

[0034] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Tinte umfasst 10 bis 40 Gew.-% Makromonomer, 40 bis 60 Gew.-% reaktives Acrylat-Monomer, 1 bis 15 Gew.-% eines Farbstoffs und 2 bis 6 Gew.-% eines Photoinitiators.

[0035] Andere Zusätze können in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ebenfalls vorhanden sein, um zusätzliche Eigenschaften nach Bedarf bereitzustellen. Solche Zusätze, falls verwendet, können mit dem Makromonomer reaktiv sein, sollten aber die Härtung der Tinte nicht nachteilig beeinflussen. Beispiele solcher Zusätze schließen Fließmittel, Egalisierungsmittel, Modifikatoren der Viskosität, Antioxidationsmittel, Lichtstabilisatoren des gehinderten Amintyps (HALS), Feuchtigkeitsabfänger und UV-Lichtstabilisatoren (UVA) ein. Falls verwendet sind diese Zusätze einzeln in Mengen im Bereich von etwa 0,5 bis 5 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorhanden.

[0036] Die erfindungsgemäßen Tinten werden durch Kombinieren des gewählten Farbstoffs mit einem oder mehreren Acrylat-Monomeren oder Makromonomerharzen mit einem Mahlverfahren, Bilden einer gemahlten Basis oder Dispersion hergestellt. Der Farbstoff kann im Allgemeinen als Pastendispersion oder als feste Span- oder Pulverdispersion zugegeben werden. Das Makromonomer kann, wenn es in nicht flüssiger Form ist, in einer geeigneten Menge reaktivem Acrylat-Monomer gelöst werden. Die gemahlene Basis und die Makromonomerlösung werden dann mit irgendeinem zusätzlichen reaktiven Acrylat-Monomer, Photoinitiatoren und anderen Bestandteilen kombiniert. Diese Bestandteile können in jeder effektiven Reihenfolge unter Rühren zwischen den Zugaben kombiniert werden. Sie können auch in einem einzelnen Schritt "Eintopf"-Verfahren in einem Reaktionsbehälter zusammengemischt werden.

[0037] Das "Eintopf"-Verfahren der Herstellung ist im Allgemeinen bevorzugt. In diesem Verfahren wird der Farbstoff zuerst mit einer Triplewalze in das (die) flüssige(n) Monomer(e) gemahlen, wobei eine Paste gebildet wird, oder mit zwei Walzen in ein festes Harz gemahlen, wobei eine Span- oder Pulverdispersion gebildet wer-

den. Zusätzliche(s) Monomer(e) wird (werden) unter Rühren zu einem Mischbehälter gegeben. Alle restlichen Bestandteile außer des Photoinitiators werden untermäßigem Rühren zum Behälter gegeben. Wenn alle Bestandteile zugegeben sind, wird die Mischgeschwindigkeit erhöht, bis alle Feststoffe gelöst sind und eine homogene Lösung erhalten ist. Die Mischgeschwindigkeit wird nach Bedarf eingestellt, um das Gemisch auf einer konstanten Temperatur zu halten. Das Mischen wird dann verlangsamt, die Lösung vor Licht geschützt und der Photoinitiator unter Mischen bei mäßiger Geschwindigkeit zugegeben, bis er vollständig eingemischt ist. Das Verfahren, bei dem der Farbstoff als feste Span- oder Pulverdispersion zugegeben wird, ist besonders bevorzugt.

[0038] Das für das Zweischrittverfahren der Herstellung durchgeführte Verfahren variiert abhängig von der Art der zugegebenen Farbstoffdispersion. Wenn der Farbstoff als Pastendispersion zugegeben wird, wird er mit einer Triplewalze in (ein) flüssige(s) Monomer(e) gemahlen, wobei eine Paste gebildet wird. Das feste Makromonomerharz wird bei hoher Geschwindigkeit in einer ausreichenden Menge des (der) flüssigen Monomer(s/e) gerührt, um das Makromonomer zu lösen und eine viskose Flüssigkeit zu bilden. Der Farbstoff und die viskose Flüssigkeit werden mit allen restlichen Bestandteilen außer des Photoinitiators kombiniert und gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Das Mischen wird dann verlangsamt, die Lösung vor Licht geschützt und der Photoinitiator unter Mischen bei mäßiger Geschwindigkeit zugegeben, bis er vollständig eingemischt ist.

[0039] Wenn der Farbstoff als feste Span- oder Pulverdispersion zugegeben wird, dann wird er mit zwei Walzen in eine ausreichende Menge festen Makromonomerharzes gemahlen, um eine Span- oder Pulverdispersion zu bilden. Diese Dispersion wird bei hoher Geschwindigkeit in eine ausreichende Menge eines oder mehrerer flüssiger Monomere gemischt, um das Makromonomer zu lösen und eine homogene viskose Pigmentlösung zu erhalten. Das restliche Makromonomer wird bei hoher Geschwindigkeit in eine ausreichende Menge eines oder mehrerer flüssiger Monomere gerührt, um das Makromonomer zu lösen und eine viskose Flüssigkeit zu bilden. Die Farbstofflösung, die viskose Makromonomerlösung und alle restlichen Bestandteile außer dem Photoinitiator werden vereinigt und gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Das Mischen wird verlangsamt, die Lösung vor Licht geschützt und der Photoinitiator unter Mischen bei mäßiger Geschwindigkeit zugegeben, bis er vollständig eingemischt ist.

[0040] Die strahlungshärtbaren Tinten der Zusammensetzung werden im Allgemeinen durch Siebdruck der Tinte auf den gewünschten Gegenstand oder das gewünschte Substrat und Aussetzen der Schicht der Tinte an Strahlung, wie ultraviolette Strahlung, um eine Härtung durchzuführen, verwendet. Die Tinte kann in Form jedes gewünschten Bilds verwendet werden. Zum Beispiel kann das Bild selektiv oder diskret, wie ein Text, alphanumerisch, graphische Symbole oder Designs sein oder die Tinte eine kontinuierliche Schicht entlang der gesamten Oberfläche des Substrats bilden. Ein bevorzugtes Substrat ist ein retroreflektierendes Bahnenmaterial, wie retroreflektierende Bahnenmaterialien mit eingeschlossenen oder eingekapselten Linsen, einschließlich retroreflektierende Bahnenmaterialien des Mikrosphärentyps und Würfelecktyps. Veranschaulichende Bahnenmaterialien mit eingekapselten Linsen sind in US-A-3,190,178; 4,025,159; 4,896,943; 5,064,272 und 5,066,098 beschrieben. Veranschaulichende Bahnenmaterialien mit Würfecken sind in US-A-3,648,348; 4,801,193; 4,895,428 und 4,938,563 offenbart.

[0041] Zusätzlich zu den strahlungshärtbaren Tinten stellt die Erfindung eine strahlungshärtbare haltbare Beschichtungszusammensetzung bereit. Diese Zusammensetzung schließt ein aliphatisches Makromonomer, ein oder mehrere reaktive Acrylat-Monomere, Photoinitiatoren und Zusätze ein, wie vorstehend für die Tinten beschrieben, aber ein Farbstoff ist nicht enthalten. Die Tintenzusammensetzung wird auf die gleiche Art und Weise wie die Tinten mit der Ausnahme des Schritts des Vermischens des Farbstoffs hergestellt.

[0042] Die strahlungshärtbare Beschichtungszusammensetzung kann allein verwendet werden, wobei Glanz, Lösungsmittelbeständigkeit, Reinigungsfähigkeit, Haltbarkeit und Witterungsbeständigkeit für jedes gewählte Substrat bereitgestellt wird, oder kann als Deckschicht für die erfindungsgemäßen Tinten verwendet werden. Die Kombination einer erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Tinte und der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ermöglicht das Einmischen von Farbe in Gegenstände, während ausgezeichnete Reinigungsfähigkeit, Haltbarkeit und Witterungsbeständigkeit bereitgestellt werden.

[0043] Eine bevorzugte erfindungsgemäße strahlungshärtbare Beschichtung umfasst 10 bis 40 Gew.-% Makromonomer, 30 bis 70 Gew.-% reaktives Acrylat-Monomer und 1 bis 6 Gew.-% Photoinitiator.

[0044] Die Tinten und Beschichtungen der Erfindung werden weiter in den folgenden Beispielen beschrieben. Diese Beispiele sind nur als veranschaulichend und nicht einschränkend für die Erfindung zu verstehen. Die Beispiele sind Beschichtungs- und Tintenformulierungen, die unter Verwendung eines der vorstehend be-

schriebenen Verfahren hergestellt werden können.

[0045] Beispiel 8 wurde unter Verwendung einer Farbstoffdispersion mit festen Spänen hergestellt.

Beispiele

[0046] Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

HDDA –	Hexandiolacrylat
THFFA –	Tetrahydrofurfurylacrylat;
IBOA –	Isobornylacrylat;
EEEA –	Ethoxyethoxyethylacrylat;
NPGPDA –	Neopentylglycoldiacrylat;
(PO)NPGPDA –	propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat;
TMPTA –	Trimethylolpropantriacrylat;
PEA –	Phenoxyethylacrylat;
IRGACURE 1700 –	Photoinitiatormischung von Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon;
DC163 –	Polydimethylsiloxan;
Modaflow –	acrylischer Copolymerfließzusatz

Beispiel 1

Bestandteil	Gew.-%
Toagosei AA-10 Acrylmonomer	23,0
HDDA	30,0
THFFA	20,0
Phthaloblaupigment	6,2
NPGPDA	16,7
Modaflow	0,9
IRGACURE 1700	3,2

Beispiel 2

Bestandteil	Gew.-%
20% PB7 Schwarzpigment in EEEA/(PO)NPGDA	20
Ethoxyethoxyethylacrylat	
50/50 Gemisch von Toagosei AA-6 Makromonomer in	58
HDDA	
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE 1700	5
DC 163	2

Beispiel 3

Bestandteil	Gew.-%
20% PB7 Schwarzpigment in (PO)NPGDA	20
50/50 Gemisch von AA-6 Makromonomer in HDDA	58
THFFA	14
HDDA	1
IRGACURE 1700	5
DC 163	2

Beispiel 4

Bestandteil	Gew.-%
20% PB7 Schwarzpigment in EEEA/(PO)NPGDA	19
AA-6/HDDA (50/50)	16
AA-6/THFFA (50/50)	42
HDDA	16
IRGACURE 1700	5
DC 163	2

Beispiel 5

Bestandteil	Gew.-%
20% PB7 Schwarzpigment in (PO)NPGDA	20,5
AA-6/HDDA (50/50)	27
AA-6/THFFA (50/50)	30
HDDA	9
THFFA	7
IRGACURE 1700	5
Modaflow	1,5

Beispiel 6

Bestandteil	Gew.-%
HDDA	3 8,1
THFFA	21,4
Toagosei AA-6	28,8
Acryloid B-67 Acrylharz – ein nicht reaktives Isobutylmethacrylatpolymer von Rohm & Haas	3,2
Photoinitiator	3,0
Siliconfließmittel	1,5
Gehinderter Aminlichtstabilisator	2,0
Phenolisches Antioxidationsmittel	2,0

Beispiel 7

Bestandteil	Gew.-%
HDDA	35,0
THFFA	12,5
IBOA	12,0
Toagosei AA-6	30,0
Acryloid B-67 Acrylharz – ein nicht reaktives Isobutylmethacrylatpolymer von Rohm & Haas	6,0
Photoinitiator	3,0
Siliconfließmittel	1,5

Beispiel 8

Bestandteil	Gew.-%
HDDA	30,0
THFFA	30,0
50% Pigment Red 179/AA-6 Spandispersion	14,0
Toagosei AA-6 Makromonomer	19,5
Photoinitiator	5,0
Siliconfließmittel	1,5

Patentansprüche

1. Mit Strahlung härtbare Tinte, umfassend:

(a) ein aliphatisches (Meth)acrylat-funktionalisiertes Makromonomer, das aus einer oder mehreren aliphati-

- schen sich wiederholenden Einheiten besteht, die die Härtung der Tinte nicht beeinflussen, und das eine aliphatische, ethylenisch ungesättigte Endgruppe hat;
- (b) ein reaktives Acrylat-Monomer, das als ein Vernetzungsmittel wirkt;
- (c) 1 bis 15 Gew.-% der Tintenzusammensetzung eines Farbstoffs; und
- (d) 1 bis 6 Gew.-% der Tintenzusammensetzung eines Photoinitiators, wobei die aliphatische, ethylenisch ungesättigte Endgruppe des Makromonomers (a) mit dem reaktiven Acrylat-Monomer (b) reagieren kann.
2. Tinte nach Anspruch 1, umfassend:
- 10 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (a);
- 40 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b);
- 1 bis 15 Gew.-% des Bestandteils (c); und
- 2 bis 6 Gew.-% des Bestandteils (d).
3. Tinte nach Anspruch 1 oder 2, wobei das aliphatische (Meth)acrylat-funktionalisierte Makromonomer ein Methylmethacrylat-Makromonomer umfasst.
4. Tinte nach Anspruch 1 oder 2, wobei das aliphatische (Meth)acrylat-funktionalisierte Makromonomer eine Methacryloyl-Endgruppe hat.
5. Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das reaktive Acrylat-Monomer eine Mischung von Mono- und Diacrylaten umfasst.
6. Tinte nach Anspruch 5, wobei das Diacrylat : Monoacrylat-Verhältnis 2 : 1 bis 0,85 : 1 beträgt.
7. Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das reaktive Acrylat-Monomer Tetrahydrofurfurylacrylat, Hexandioldiacrylat, Ethoxyethoxy-ethylacrylat, Propoxyneopentylglycoldiacrylat, Isobornylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder ein Gemisch davon umfasst.
8. Tinte nach Anspruch 1, wobei der Photoinitiator ein mit einem alpha-Hydroxyacetophenon gemischten Bisacetophosphinoxid umfasst.
9. Tinte nach Anspruch 2, wobei der Photoinitiator ein Phosphinoxid, einen Photoinitiator vom alpha-Abspaltungstyp oder einen Photoinitiator vom Wasserstoff-Abstraktionstyp umfasst:
10. Mit Strahlung härtbare Beschichtung, umfassend:
- (a) ein aliphatisches (Meth)acrylat-funktionalisiertes Makromonomer, das aus einer oder mehreren aliphatischen sich wiederholenden Einheiten besteht, die die Härtung der Tinte nicht beeinflussen, und das eine aliphatische, ethylenisch ungesättigte Endgruppe hat;
- (b) ein reaktives Acrylat-Monomer, das als ein Vernetzungsmittel wirkt; und
- (c) 1 bis 6 Gew.-% der Beschichtungszusammensetzung eines Photoinitiators; wobei die aliphatische, ethylenisch ungesättigte Endgruppe des Makromonomers (a) mit dem reaktiven Acrylat-Monomer (b) reagieren kann.
11. Beschichtung nach Anspruch 10, wobei das aliphatische (Meth)acrylat-funktionalisierte Makromonomer ein Methylmethacrylat-Makromonomer umfasst.
12. Beschichtung nach Anspruch 10 oder 11, wobei das reaktive Acrylat-Monomer ein Gemisch von Mono- und Diacrylaten umfasst.
13. Beschichtung nach Anspruch 12, wobei das Diacrylat : Monoacrylat-Verhältnis 2 : 1 bis 0,85 : 1 beträgt.
14. Beschichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das reaktive Acrylat-Monomer Tetrahydrofurfurylacrylat, Hexandioldiacrylat, Ethoxyethoxy-ethylacrylat, Propoxyneopentylglycoldiacrylat, Isobornylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder ein Gemisch davon umfasst.
15. Beschichtung nach Anspruch 10, wobei der Photoinitiator ein mit einem alpha-Hydroxyketon gemischten Phosphinoxid umfasst.
16. Beschichtung nach Anspruch 10, umfassend:
- 10 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (a);

30 bis 70 Gew.-% des Bestandteils (b); und
1 bis 6 Gew.-% des Bestandteils (c).

17. Retroreflektierendes Bahnenmaterial, umfassend eine retroreflektierende Schicht und ein auf dieser Schicht aus einer strahlungshärtbaren Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 9 gebildetes Bild.

18. Bahnenmaterial nach Anspruch 17, das darauf des weiteren eine mit Strahlung härtbare Deckschicht nach einem der Ansprüche 10 bis 16 umfasst.

19. Signalgegenstand, umfassend das auf einem Substrat haftende retroreflektierende Bahnenmaterial nach Anspruch 17.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen