



(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2012 207 394.9  
 (22) Anmelddatum: 04.05.2012  
 (43) Offenlegungstag: 15.11.2012  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: 21.06.2018

(51) Int Cl.: C09D 11/107 (2014.01)  
 C09D 11/34 (2014.01)  
 B41J 2/005 (2006.01)  
 B41J 2/175 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
 13/105090 11.05.2011 US

(73) Patentinhaber:  
 Xerox Corp., Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:  
 Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
 mbB, 80802 München, DE

(72) Erfinder:  
 Breton, Marcel P., Mississauga, Ontario, CA;  
 Chretien, Michelle N., Mississauga, Ontario, CA

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2011 007 383	A1
DE	10 2012 203 372	A1
DE	697 26 645	T2
US	2008 / 0 295 731	A1
US	2010 / 0 055 407	A1
US	2010 / 0 055 484	A1
US	2011 / 0 074 895	A1
EP	1 024 157	A1

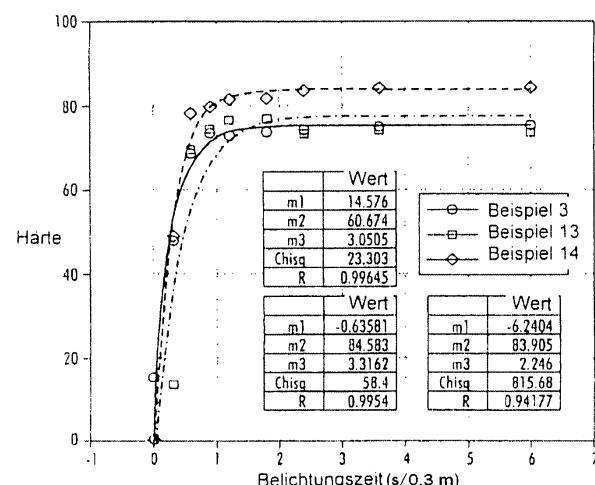
(54) Bezeichnung: **Reaktive aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung und diese verwendendes Druckverfahren**

(57) Hauptanspruch: Mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung, umfassend die folgenden Bestandteile:

Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunctionellem ...

mindestens ein aushärtbares Wachs, das durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden kann, wobei das mindestens eine aushärtbare Wachs eine funktionelle Gruppe enthält, die eine Acrylatgruppe, eine Methacrylatgruppe, eine Alkengruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylethergruppe ist,

mindestens einen aushärtbaren flüssigen Bestandteil, der bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C in flüssiger Form vorliegt und der in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozenten enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung, wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem difunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von difunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozenten liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung; oder wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im



**Beschreibung**

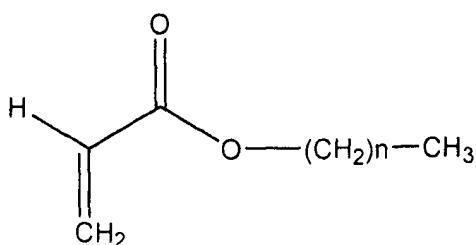
**[0001]** Diese Erfindung betrifft eine reaktive (reaktionsfähige) aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung, die beim Tintenstrahldrucken verwendet werden kann, sowie ein Druckverfahren, in dem die Tintenzusammensetzung verwendet wird.

**[0002]** Heißschmelztinten, die auch als „feste Tinten“ oder als „Phasenumwandlungstinten“ bezeichnet werden, liegen bei Umgebungstemperatur gewöhnlich in fester Form vor, während sie bei der Betriebstemperatur eines Tintenstrahldruckers in flüssiger Form vorliegen. Beim Drucken werden feine Tröpfchen der flüssigen Tinte versprührt, und wenn die Tintentröpfchen auf ein Aufzeichnungsmedium treffen, entweder direkt oder über ein erwärmtes Zwischenübertragungselement, das ein Band oder eine Walze sein kann, erstarren sie sehr schnell, wobei das gewünschte Muster aus erstarnten Tintentröpfchen erhalten wird. Heißschmelztinten können auch bei anderen Druckverfahren verwendet werden, wie beispielsweise beim Tiefdruck.

**[0003]** Heißschmelztinten, die zum Herstellen farbiger Ausdrucke verwendet werden, umfassen gewöhnlich einen Tintenträger und einen färbenden Bestandteil, der mit dem Tintenträger kompatibel ist. Es können mehrere farbige Heißschmelztinten hergestellt werden, die jeweils einen Tintenträger und einen kompatiblen Bestandteil mit einer Primärfarbe für die subtraktive Farbmischung enthalten. Die Heißschmelztinten für die subtraktive Farbmischung können jeweils einen Farbstoff oder ein Pigment der Farbe Cyan, Magenta, Gelb oder Schwarz umfassen; es können aber auch Tinten mit anderen Farben verwendet werden. Diese gefärbten Tinten mit einer Primärfarbe für die subtraktive Farbmischung können unter Verwendung eines einzelnen Farbstoffes, eines einzelnen Pigments oder eines Gemisches aus verschiedenen Farbstoffen und/oder Pigmenten hergestellt werden.

**[0004]** U.S. Patent 8,236,870 B2 beschreibt eine aushärtbare feste Tinte, die einen aushärtbaren Bestandteil, einen nicht aushärtbaren Bestandteil, der ein ethoxyliertes Octylphenolderivat umfasst, einen Photoinitiator und einen färbenden Bestandteil enthält. Die aushärtbare feste Tinte hat eine Viskosität von weniger als 10 cP (Zentipoise) bei 90 °C, einen Schrumpffaktor von weniger als 3 Prozent und härtet sehr schnell aus, verglichen mit herkömmlichen aushärtbaren Tintenzusammensetzungen. Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann hergestellt werden, indem ein ethoxyliertes Octylphenol, ein geradkettiger Alkohol und ein Diisocyanat oder ein Polyisocyanat miteinander umgesetzt werden.

**[0005]** DE 10 2012 203 372 A1 betrifft eine härtbare Phasenwechseltinte, umfassend einen Tintenträger, umfassend ein härtbares Wachs, umfassend ein oder mehrere Acrylate mit einer Formel:



wobei n weniger als 22 beträgt und einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40°C aufweist; und einen optionalen Farbstoff.

**[0006]** DE 10 2011 007 383 A1 offenbart eine durch Strahlung härtbare Geltinte, umfassend ein vernetzbares Monomer; ein organisches Geliermittel, ein gelbildendes Wachs einen optionalen Photoinitiator, und ein optionales Farbmittel.

**[0007]** US 2011/0074895 A1 offenbart eine strahlungshärtbare Phasenwechseltintenzusammensetzung, wobei die Tintenzusammensetzung ein Tintenträgermittel und einen härtbaren Feststoff enthält, der eine reaktive Gruppe, einschließlich mindestens einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe, enthält.

**[0008]** US 2010/0,055,484 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts, umfassend die Abscheidung einer strahlungshärtbaren Phasenwechseltintenzusammensetzung, nacheinander Abscheiden zusätzlicher Mengen der strahlungshärtbaren Phasenwechseltinte, um ein dreidimensionales Objekt zu erzeugen; und Aushärten der Phasenwechseltintenzusammensetzung.

**[0009]** EP 1 024 157 A1 betrifft ein Urethanharz, welches das Reaktionsprodukt aus einer Vielzahl von Komponenten ist, umfassend: (A) ein Isocyanat; und (B) eine Vielzahl von Alkoholen, wobei die Alkohole aus einem geradkettigen einwertigen aliphatischen Alkohol mit einer Kettenlänge 20 oder mehr Kohlenstoffatomen, ein einwertigen aromatischen alkoxylierten Alkohol und einem einwertigen kondensierten zyklischen Alkohol ausgewählt sind.

**[0010]** DE 69726645 T2 betrifft ein von einem Isocyanat abgeleitetes farbiges monomeres, oligomeres oder nicht-polymeres Harz umfassend das Reaktionsprodukt aus (A) einem Isocyanat; und (B) mindestens ein Chromogen-enthaltetes Nukleophil.

**[0011]** US 2010/0,055,407 A1 offenbart ein Verfahren zum Bilden tastbarer Bilder oder einer Kombination aus tastbaren und regulären Bildern auf einem flexiblen Verpackungssubstrat, umfassend das Aufbringen einer ultravioletten aushärtbaren Phasenwechseltintenzusammensetzung, umfassend einen optionalen Farbstoff und ein Phasenwechseltintenvehikel, umfassend ein durch Strahlung aushärtbares Monomer oder Präpolymer; einen Fotoinitiator; ein reaktives Wachs; und ein Gelierungsmittel direkt auf einem flexiblen Verpackungssubstrat; oder Aufbringen der Tinte auf einem Zwischentransferelement, in einer Bildfläche, um eine tastbare Bildfläche oder eine Kombination aus einer tastbaren Bildfläche und einem regulären Bild zu bilden; Bilden des tastbaren Bildes durch Aufbringen mehrerer Schichten der Tinte an Stellen der tastbaren Bildfläche oder einem Teil davon; wenn ein Zwischentransferelement verwendet wird, Transferieren der aufgebrachten Tinte von dem Zwischentransferelement auf das flexible Verpackungssubstrat; und Aushärten der Tinte; worin die tastbare Bildfläche oder ein Teil davon eine erhöhte Druckhöhe von 30 Mikrometer bis 1 Millimeter aufweist.

**[0012]** US 2008/0,295,731 A1 betrifft einen Tintensatz, umfassend mindestens zwei Tinten, wobei eine erste Tinte ein Bindemittel und ein Peroxid enthält, aber frei ist von Peroxidzersetzenden Mitteln, und eine zweite Tinte ein Bindemittel und Peroxid-zersetzendes Mitteln enthält, aber frei von Peroxiden ist.

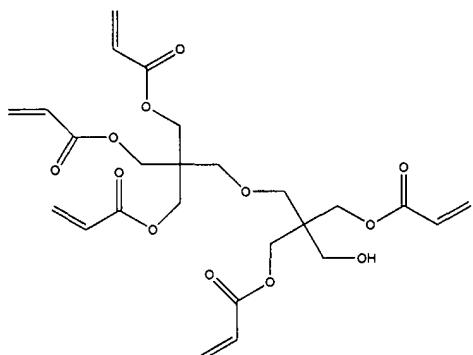
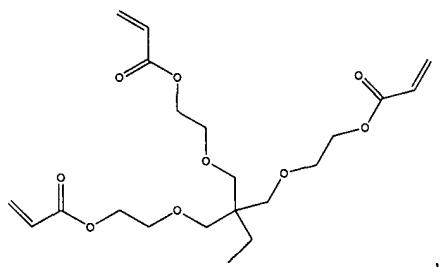
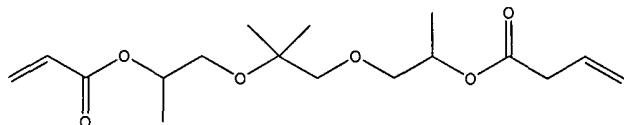
**[0013]** Obwohl die bekannten Tintenzusammensetzungen ihren Zweck erfüllen, besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten Tintenzusammensetzungen. Genauer gesagt, es besteht ein Bedarf an aushärtbaren pastenartigen festen Tinten, die bei einer niedrigeren Temperatur versprüht werden können, die eine schnellere Phasenumwandlung zeigen, die mit einem geringeren Energieaufwand versprüht und gedruckt werden können, die sich durch verbesserte Aushärtungseigenschaften auszeichnen, die nach dem Aushärten eine höhere Härte haben und die sich durch einen niedrigen Schrumpffaktor auszeichnen. Es besteht ebenfalls ein Bedarf an pastenartigen festen Tinten, die mit einem geringen Energieaufwand versprüht und gedruckt werden können, die kostengünstig hergestellt werden können und die das Herstellen von qualitativ hochwertigen Bildern beziehungsweise Ausdrucken ermöglichen.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt bereit:

(1) Eine mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung, umfassend die folgenden Bestandteile:  
 mindestens ein aushärtbares Wachs, das durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden kann, wobei das mindestens eine aushärtbare Wachs eine funktionelle Gruppe enthält, die eine Acrylatgruppe, eine Methacrylatgruppe, eine Alkengruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylethergruppe ist;  
 mindestens einen aushärtbaren flüssigen Bestandteil, der bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C in flüssiger Form vorliegt und der in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozent enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung, wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem difunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von difunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung; oder wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung;  
 gegebenenfalls ein nicht aushärtbares Wachs;  
 mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation;  
 mindestens ein aushärtbares Gelierungsmittel; und  
 gegebenenfalls einen färbenden Bestandteil,

wobei die Bestandteile eine aushärtbare Tintenzusammensetzung bilden, die bei einer ersten Temperatur eine Paste ist, wobei die erste Temperatur im Bereich von 20 bis 25 °C liegt, und wobei die Bestandteile bei einer zweiten Temperatur eine flüssige Zusammensetzung bilden, wobei die zweite Temperatur oberhalb von 40 °C liegt.

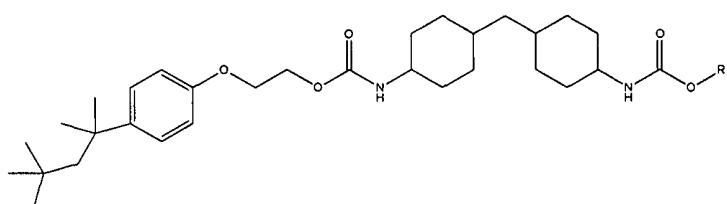
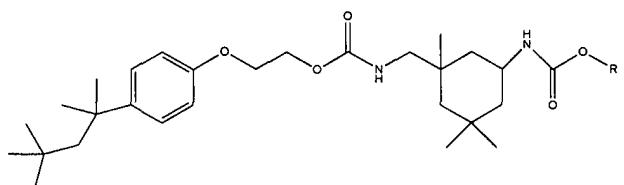
(2) Eine mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung gemäß Punkt (1), wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

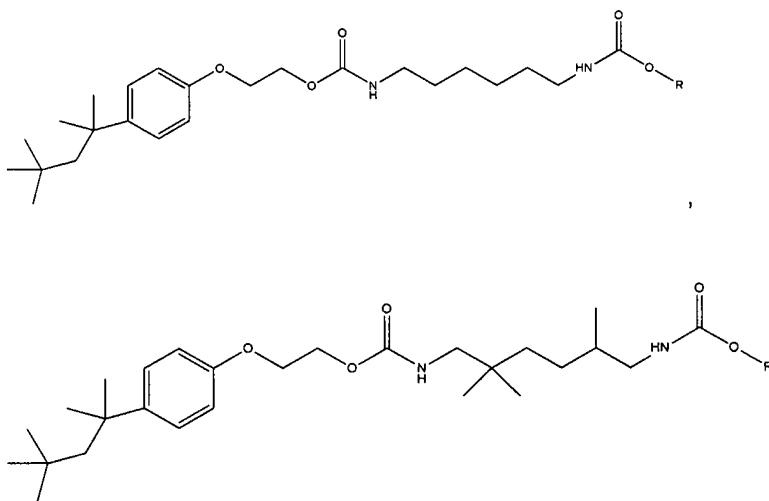


und Gemischen und Kombinationen davon.

(3) Eine mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung gemäß Punkt (1) oder (2), wobei das nicht aushärtbare Wachs ein Esterwachs ist.

(4) Eine mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung gemäß einem der Punkte (1) bis (3), wobei das nicht aushärtbare Wachs ein ethoxyliertes Octylphenolderivat ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus





und Gemischen und Kombinationen davon, wobei R eine Kohlenwasserstoffkette mit 18 bis 48 Kohlenstoffatomen ist.

(5) Ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte:

das Einbringen einer aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung in einen Tintenstrahldrucker, wobei die Tintenzusammensetzung die Tintenzusammensetzung gemäß einem der Punkte (1) bis (4) ist;

das Schmelzen der Tinte;

das Versprühen von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Tinte und das Aufbringen der versprühten Tröpfchen in Form eines bildförmigen Musters (Tintenbildes) auf einem Bildempfangssubstrat, wobei das Bildempfangssubstrat ein Zwischenübertragungselement ist, oder wobei das Bildempfangssubstrat ein Aufzeichnungsmedium ist, auf dem das Bild letztendlich verbleibt;

gegebenenfalls das Übertragen des Tintenbildes vom Zwischenübertragungselement auf ein Aufzeichnungsmedium, auf dem das Bild letztendlich verbleibt; und

das Belichten des Tintenbildes auf dem Aufzeichnungsmedium, auf dem das Bild letztendlich verbleibt, mit UV-Strahlung.

**[0015]** Die **Fig. 1** ist ein Diagramm, in dem die Härte (Y-Achse) von drei in den Beispielen hergestellten aushärtbaren pastenartigen Tinten gegen die Belichtungszeit (X-Achse; in Sekunden/Meter (s/0,3 m)) aufgetragen ist.

**[0016]** Die erfindungsgemäße mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung kann direkt auf ein Aufzeichnungsmedium gedruckt werden, ohne dass die Tintenzusammensetzung dabei verschmiert. Der Ausdruck „pastesartige Tintenzusammensetzung“ oder „Paste“, der hier verwendet wird, bedeutet, dass die Tintenzusammensetzung weich und verformbar ist. Die mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann wie herkömmliche Heißschmelztinten sicher gehandhabt werden und ermöglicht die Herstellung qualitativ hochwertiger Bilder beziehungsweise Ausdrucke. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung hat jedoch zusätzlich die folgenden Vorteile: sie kann bei einer Temperatur von weniger als 100 °C versprüht werden; sie schrumpft bei einer Temperaturveränderung nur unwesentlich; sie kann schnell modifiziert werden, so dass sie optimal an die gestellten Anforderungen (Glanz, Härte, Haftung am Aufzeichnungsmedium, etc.) angepasst werden kann; bei vielen Anwendungen muss die Tinte nicht nachträglich aufgeschmolzen (fixiert) werden und der Glanz des Ausdruckes muss bei vielen Anwendungen nicht nachträglich modifiziert werden; sie hat eine verbesserte Härte, verglichen mit herkömmlichen Tinten, die ein Wachs enthalten; sie verschmiert nicht; und die Ausdrucke, die mit der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung hergestellt wurden, sind recyclingfähig.

**[0017]** Die erfindungsgemäße reaktive, mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung umfasst mindestens ein aushärtbares Wachs, das durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden kann; mindestens einen aushärtbaren flüssigen Bestandteil, der bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C in flüssiger Form vorliegt und der in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozent enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung; gegebenenfalls ein nicht aushärtbares Wachs; mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation; mindestens ein aushärtbares Geliermittel; und gegebenenfalls einen färbenden Bestandteil, wobei diese Bestandteile eine aushärtbare

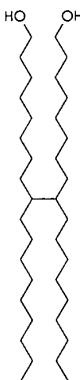
Tintenzusammensetzung bilden, die bei einer ersten Temperatur im Bereich von 20 bis 25 °C eine pastenartige Zusammensetzung ist, und wobei die Bestandteile bei einer zweiten Temperatur oberhalb von 40 °C eine flüssige Zusammensetzung bilden. Entsprechend der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die zweite Temperatur im Bereich von 40 bis 95 °C, im Bereich von 45 bis 80 °C oder im Bereich von 50 bis 60 °C liegt.

**[0018]** Die erfindungsgemäßen Tinten liegen bei einer Temperatur von 40 °C oder darunter in Form einer Paste vor und sind geruchlos oder fast geruchlos. Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können nicht aushärtbare Harze, die als Mittel zum Einstellen der Viskosität und/oder als Mittel zum Verbessern der Kompatibilität der Tintenbestandteile verwendet werden, in einer Menge von bis zu 40 Gewichtsprozent enthalten. Die erfindungsgemäß verwendeten Tintenbestandteile ermöglichen das Versprühen der Tintenzusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 100 °C (bei dieser Temperatur hat die Tintenzusammensetzung eine Viskosität von 10 bis 15 mPa·s (10 bis 15 cP)). Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen liegen bei Raumtemperatur als weiche Pasten vor, so dass die auf einem porösen Aufzeichnungsmedium aufgebrachten Tintentröpfchen nicht übermäßig in das Medium eindringen, und sie können mit einem geringen Energieaufwand auf einem Aufzeichnungsmedium verteilt werden, bevor sie vollständig ausgehärtet werden. Nach dem Bedrucken eines Aufzeichnungsmediums wird die Tintenzusammensetzung ausgehärtet, wobei ein widerstandsfähiger (harter) Ausdruck erhalten wird.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können bei Temperaturen von 70 bis 100 °C versprüht werden. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben überraschend herausgefunden, dass die erfindungsgemäßen Tinten, obwohl sie vor dem Aushärten eine Härte von 0,1 bis 25 bei Raumtemperatur (25 °C) haben können (herkömmliche feste Tinten haben gewöhnlich eine Härte von 67), selbst bei Raumtemperatur effektiv photochemisch ausgehärtet werden können, wobei Bilder mit einer hervorragenden Verschmierbeständigkeit (Abriebbeständigkeit) erhalten werden, die nach dem Aushärten eine höhere Härte als Bilder haben, die unter Verwendung herkömmlicher Heißschmelztinten erhalten wurden. Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können nach dem Aushärten eine Härte von 50 bis 95 oder eine Härte von 65 bis 95 haben. Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen nach dem Aushärten eine Härte von 70 bis 95 haben. Entsprechend einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die Tintenzusammensetzungen nach dem Aushärten eine Härte von 78,4 bis 84,5. Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ermöglichen deren Verwendung in bekannten und neuen Anwendungen und Druckprozessen.

**[0020]** Die aushärtbaren Wachse, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind aushärtbare Wachse, die durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden können. Die aushärtbaren Wachse umfassen Wachse mit polymerisierbaren Gruppen, umfassend Acrylatgruppen, Methacrylatgruppen, Alkengruppen, Vinylgruppen und Allylethergruppen. Diese Wachse können aus Wachsen mit einer anderen funktionalen Gruppe, wie beispielsweise Wachsen mit einer Carboxygruppe oder einer Hydroxygruppe, hergestellt werden.

**[0021]** Beispiele für geeignete Polyethylenwachse mit einer endständigen Hydroxygruppe, die mit einer polymerisierbaren Gruppe funktionalisiert werden können, umfassen Gemische von unterschiedlich langen Kohlenstoffketten mit der Struktur  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$ , worin  $n$  die mittlere Kettenlänge angibt und bevorzugt eine Zahl von 16 bis 50 ist, geradkettige Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht und in der gleichen Kettenlänge, und Gemische davon. Beispiele für solche Wachse umfassen UNILIN® 350, UNILIN® 425, UNILIN® 550 und UNILIN® 700 mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht ( $M_n$ ) von jeweils 375, 460, 550 und 700 g/Mol. Diese Wachse sind bei Baker-Petrolite handelsüblich erhältlich. Guerbet-Alkohole, die auch als 2,2-Dialkyl-1-ethanole bezeichnet werden, können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte Guerbet-Alkohole sind Verbindungen mit 16 bis 36 Kohlenstoffatomen, und viele dieser Verbindungen sind bei Jarchem Industries Inc., Newark, NJ handelsüblich erhältlich. Spezifische Beispiele für Alkohole umfassen PRIPOL® 2033, ein C-36-Dimerdiolgemisch, das Isomere der Formel



enthält, sowie andere verzweigte Isomere, die ungesättigte Bindungen und cyclische Gruppen enthalten können, erhältlich von Uniqema, New Castle, DE. Diese Alkohole können mit Carbonsäuren mit UV-polymerisierbaren Gruppen umgesetzt werden, wobei reaktive Ester erhalten werden. Beispiele für die Säuren umfassen Acryl- und Methacrylsäuren, erhältlich von Sigma-Aldrich Co. Beispiele für spezifische polymerisierbare (aushärtbare) Monomere umfassen Acrylate von UNILIN® 350, UNILIN® 425, UNILIN® 550 und UNILIN® 700.

**[0022]** Beispiele für geeignete Polyethylenwachse mit einer endständigen Carboxygruppe, die mit einer polymerisierbaren Gruppe funktionalisiert werden können, umfassen Gemische von unterschiedlich langen Kohlenstoffketten mit der Struktur  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , worin  $n$  die mittlere Kettenlänge angibt und bevorzugt eine Zahl von 16 bis 50 ist, geradkettige Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht und in der gleichen Kettenlänge, und Gemische davon. Beispiele für solche Wachse umfassen UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550 und UNICID® 700 mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht ( $M_n$ ) von jeweils 390, 475, 565 und 720 g/Mol.

**[0023]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung ist das aushärtbare Wachs ein polymerisierbares Acrylatwachs mit einem Schmelzpunkt von 50 bis 60 °C.

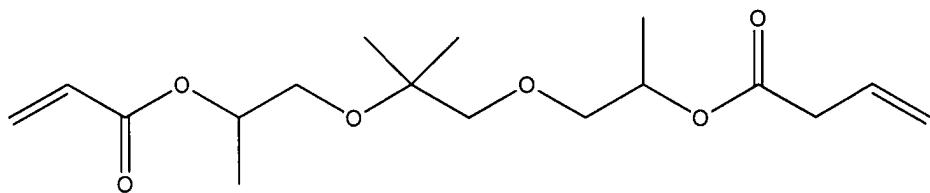
**[0024]** Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das aushärtbare Wachs Unilin® 350-Acrylat, ein aushärtbares Acrylatwachs (ein C22, C23, C24-Gemisch, Schmelzpunkt 50 bis 60 °C), erhältlich von Baker Hughes, Incorporated, oder PP-U350a-1®, ein aushärtbares Polypropylenwachs, erhältlich von Clariant, oder ein Gemisch davon.

**[0025]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann das aushärtbare Wachs in einer geeigneten Menge enthalten. Das aushärtbare Wachs kann in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsprozent, in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsprozent oder in einer Menge von 2,5 bis 15 Gewichtsprozent enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren Tintenzusammensetzung.

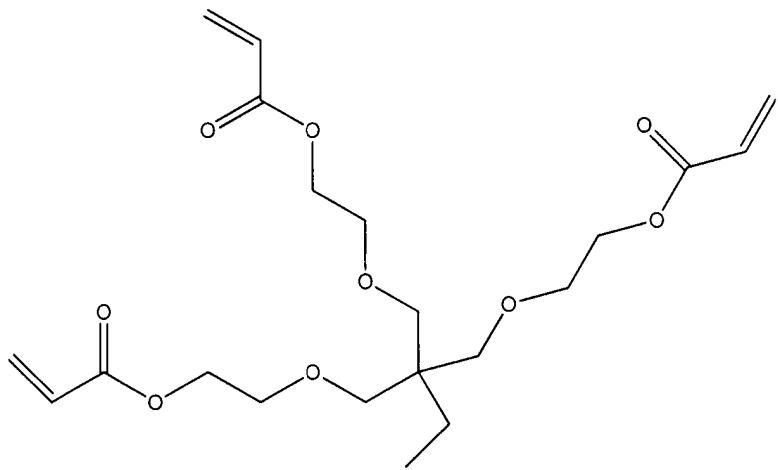
**[0026]** Die erfindungsgemäße mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung enthält einen aushärtbaren flüssigen Bestandteil, der bei Raumtemperatur (beispielsweise 20 bis 25 °C) in flüssiger Form vorliegt. Der mindestens eine flüssige Bestandteil umfasst eine Kombination aus einem difunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer, wobei das Verhältnis von difunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung. Alternativ umfasst der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0027]** Erfindungsgemäß ist es ganz besonders bevorzugt, dass der flüssige aushärtbare Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

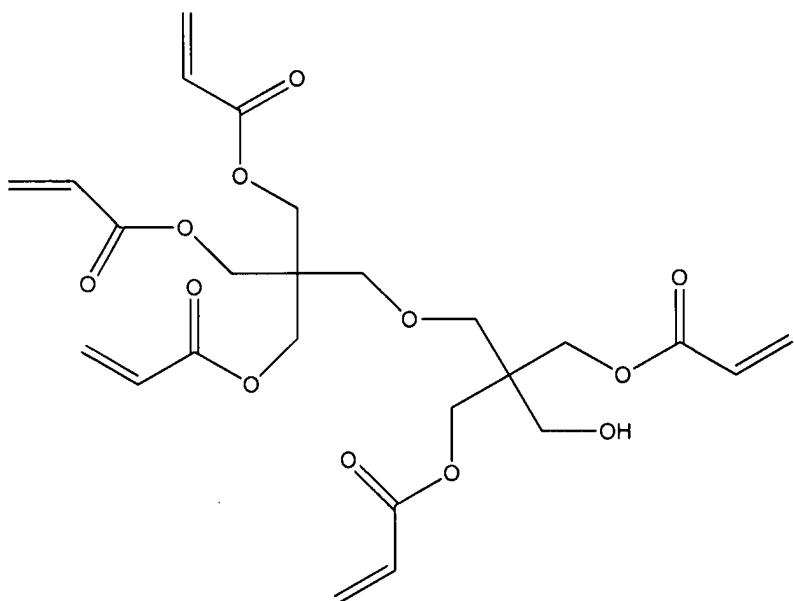
einer einer Verbindung der Formel



erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR 9003®;  
einer ethoxylierten Trimethylolpropantriacrylatverbindung der Formel



erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR 454®;  
einer Dipentaerythritolpentaacrylatverbindung der Formel



erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR 399®;

und Gemischen und Kombinationen davon.

**[0028]** Die mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung enthält den aushärtbaren flüssigen Bestandteil in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozent oder weniger als 16 Gewichtsprozent, oder in einer Menge von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

**[0029]** Der mindestens eine flüssige Bestandteil umfasst eine Kombination aus einem difunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer, wobei das Verhältnis von difunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0030]** Der mindestens eine flüssige Bestandteil umfasst alternativ eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0031]** Der mindestens eine flüssige Bestandteil kann ein difunktionelles Monomer und ein pentafunctionelles Monomer in einem Verhältnis von 1:1 umfassen, wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer 13,5 Gewichtsprozent beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0032]** Der mindestens eine flüssige Bestandteil kann eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunctionellen Monomer umfassen, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunctionellem Monomer 1:1 beträgt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunctionellem Monomer 13,5 bis 16 Gewichtsprozent beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0033]** Die erfindungsgemäße aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung hat eine geeignete Viskosität, so dass sie bei einer Temperatur von 90 °C versprüht werden kann, beispielsweise in einem Tintenstrahldrucker. Die ursprüngliche Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung beträgt bevorzugt mehr als 6 m/s (200 Fuß/Sekunde), mehr als 91 m/s (300 Fuß/Sekunde) oder mehr als 107 m/s (350 Fuß/Sekunde).

**[0034]** Das nicht aushärtbare Wachs, das erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann jedes geeignete Wachs sein, das bei Raumtemperatur fest ist. Der Ausdruck „nicht aushärtbar“, der hier verwendet wird, bedeutet, dass der Bestandteil nicht radikalisch polymerisiert werden kann oder dass der Bestandteil nicht oder kaum mit Strahlung ausgehärtet werden kann. Das nicht aushärtbare Wachs kann ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Säurewachsen, die mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verestert wurden, wobei die erhaltenen Esterwachse unterschiedliche Veresterungsgrade haben können, und Gemischen davon.

**[0035]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung ist das nicht aushärtbare Wachs ein Esterwachs. Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist das nicht aushärtbare Wachs ein Derivat von Montanwachs. Ein Beispiel für ein spezifisches nicht aus-härtbares Wachs ist LicoWax® KFO, ein Esterwachs, das von Clariant erhältlich ist.

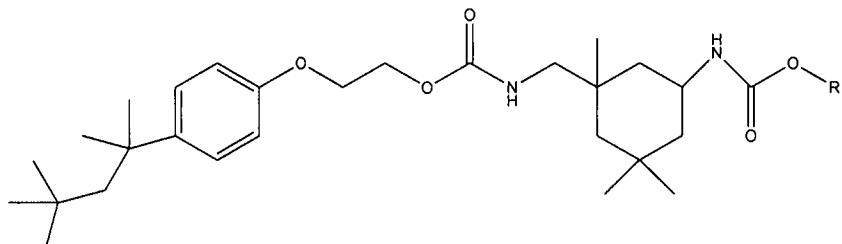
**[0036]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann ein aushärtbares Wachs in Kombination mit einem Esterwachs enthalten, wobei der Säurewert (mg KOH/g) des Esterwachses im Bereich von 15 bis 100 oder im Bereich von 40 bis 95 liegt. Der Säurewert kann unter Anwendung eines bekannten Verfahrens ermittelt werden, wie beispielsweise mit dem Standardtestverfahren ASTM D 974.

**[0037]** Die erfindungsgemäße mit Strahlung aushärtbare Tintenzusammensetzung kann ein nicht aushärtbares Wachs enthalten, das ein Esterwachs mit einem Schmelzpunkt von 40 bis 95 °C umfasst.

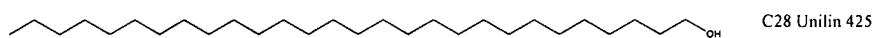
**[0038]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung ist das nicht aushärtbare Wachs ein ethoxyliertes Octylphenolderivat (ein Derivat eines ethoxylierten Octylphenols), das in der Tintenzusammensetzung löslich ist und/oder das einen Schmelzpunkt von 5 bis 10 °C unterhalb der Versprühtemperatur (70 bis 100 °C) der Tintenzusammensetzung hat, so dass das nicht aushärtbare Wachs homogen mit den anderen Bestandteilen der Tintenzusammensetzung vermischt werden kann. Solche Octylphenolderivate werden im U.S. Patent Nr. 8,236,870 B2 beschrieben. Das Molekulargewicht des ethoxylierten Octylphenolderivats kann im Bereich von

600 bis 5000 g/Mol liegen. Gemische von unterschiedlichen ethoxylierten Octylphenolderivaten können ebenfalls verwendet werden.

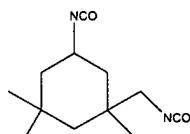
**[0039]** Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann das folgende „Derivat A“ umfassen:



**[0040]** Das Derivat A kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:

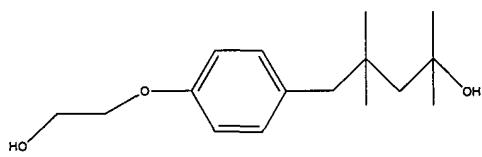


+



IPDI

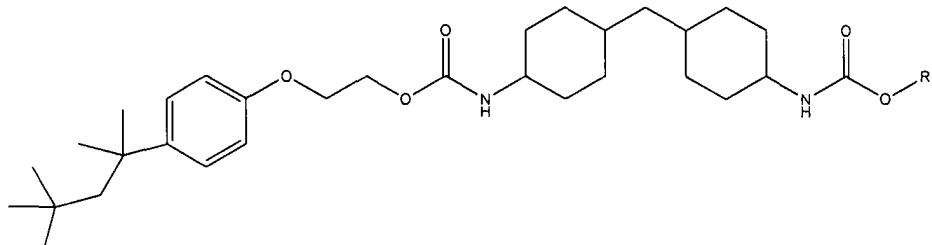
+



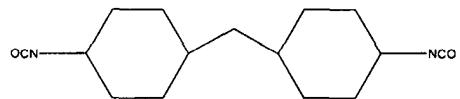
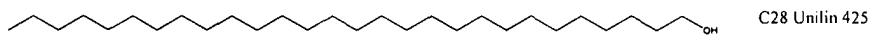
Igepal CA210  
(Triton X15)

→ Derivat A

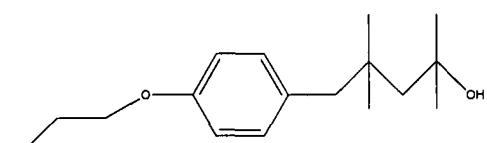
**[0041]** Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann das folgende „Derivat B“ umfassen:



**[0042]** Das Derivat B kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:



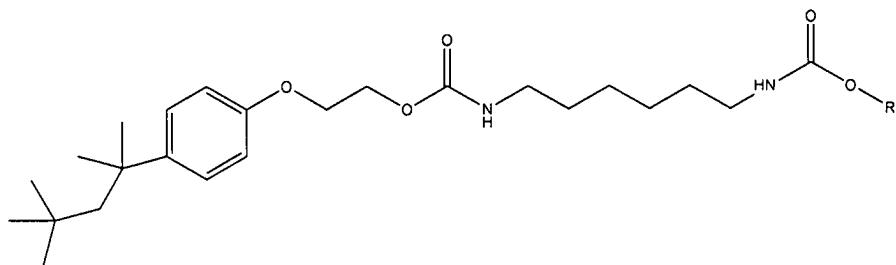
H<sub>12</sub>MDI



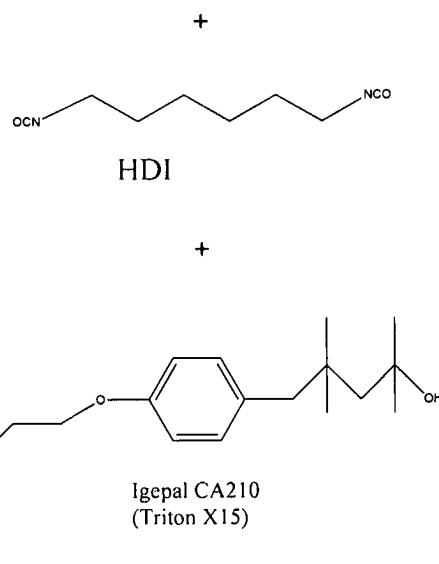
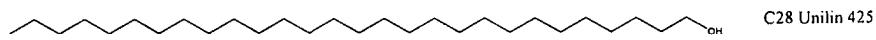
Igepal CA210  
(Triton X15)

→ Derivat B

[0043] Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann das folgende „Derivat C“ umfassen:

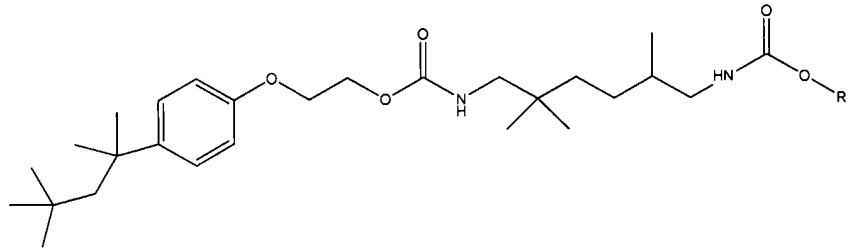


[0044] Das Derivat C kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:

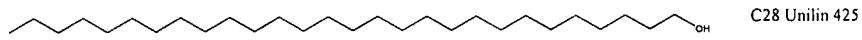


→ Derivat C

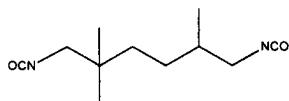
**[0045]** Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann das folgende „Derivat D“ umfassen:



**[0046]** Das Derivat D kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:

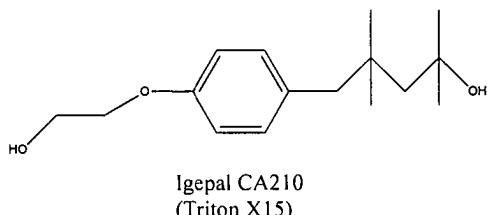


+



TM-HDI

+



→ Derivat D

**[0047]** In den zuvor angegebenen Formeln für die Derivate A, B, C und D ist R eine Kohlenwasserstoffkette, die 18 bis 48, 24 bis 34 oder 28 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten kann. In den zuvor angegebenen Formeln für die Derivate A, B, C und D kann R die Gruppe  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  bedeuten, worin n eine ganze Zahl von 17 bis 47 oder eine ganze Zahl von 23 bis 33 ist, und n ist bevorzugt 27 oder 29. Das ethoxylierte Octylphenolderivat kann ein Gemisch aus zwei, drei oder vier der zuvor beschriebenen Derivate A, B, C und D umfassen, wobei R die Gruppe  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  bedeutet und n unterschiedlich ist.

**[0048]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann das nicht aushärtbare Wachs in einer geeigneten Menge enthalten. Die Menge an nicht aushärtbarem Wachs kann im Bereich von 1 bis 50 Gewichtsprozent, im Bereich von 5 bis 40 Gewichtsprozent oder im Bereich von 10 bis 30 Gewichtsprozent liegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren Tintenzusammensetzung.

**[0049]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung liegt die mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung bei einer Zwischentemperatur zwischen der Temperatur, bei der die Tintenzusammensetzung versprüht wird (Versprühtemperatur), und der Temperatur des Aufzeichnungsmediums, auf dem der Ausdruck letztendlich verbleibt (Substrattemperatur), in einem halbfesten Zustand vor, und die Tintenzusammensetzung liegt eine Zeit lang in einem flüssigen oder halbfesten Zustand vor, bevor sie auf dem Aufzeichnungsmedium fest wird. Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung geht die Tintenzusammensetzung beim Abkühlen nur sehr langsam vom flüssigen Zustand in den festen Zustand über, und sie liegt bei einer Zwischentemperatur zwischen der Versprühtemperatur und der Substrattemperatur in einem halbfesten Zustand vor, so dass die auf dem Aufzeichnungsmedium aufgebrachten Tintentröpfchen kontrolliert verteilt und/oder unter Anwendung von Druck fixiert werden können.

**[0050]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung kann die pastenartige Tintenzusammensetzung bei Raumtemperatur mit einem Druck von 345 kPa (50 Pfund pro Quadratinch (psi)) oder mehr, mit einem Druck von 241 kPa (35 psi) oder mehr oder mit einem Druck von 69 kPa (10 psi) oder mehr verformt werden. Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung liegt die Tintenzusammensetzung bei einer Zwischentemperatur zwischen der Versprühtemperatur (beispielsweise 50 bis 110 °C oder 60 bis 100 °C) und der Substrattemperatur (beispielsweise 80 °C oder weniger, wie zum Beispiel 0 °C bis 50 °C) in einem halbfesten Zustand vor, in dem sie mit einem Druck verformt werden kann, der mindestens 14 kPa (2 psi) geringer als der Druck ist, mit dem die Tintenzusammensetzung bei Raumtemperatur verformt werden kann, und die Tintenzusammensetzung liegt eine Zeit lang in einem flüssigen oder halbfesten Zustand vor, bevor sie auf dem Aufzeichnungsmedium fest wird.

**[0051]** Die Geschwindigkeit, mit der die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung vom flüssigen Zustand in den festen Zustand übergeht (Auskristallisationsgeschwindigkeit), hängt von der Zusammensetzung der Tinte ab und kann folglich geeignet eingestellt werden.

**[0052]** Der Ausdruck „mit Strahlung aushärtbar“, der hier verwendet wird, bedeutet, dass die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung mit einer geeigneten Strahlung, wie beispielsweise mit Licht oder mit Wärmestrahlung, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Initiatoren ausgehärtet werden kann. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das Aushärten mit Ultra-violett (UV)-Licht (beispielsweise mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm) oder mit sichtbarem Licht, bevorzugt in Gegenwart von Photoinitiatoren und/oder Sensibilisierungsmitteln; mit Elektronenstrahlen, bevorzugt in Abwesenheit von Photoinitiatoren; oder mit Wärmestrahlung, in Gegenwart oder in Abwesenheit von thermischen Initiatoren (die bei der Versprühtemperatur weitestgehend inaktiv sind), durchgeführt wird.

**[0053]** Die mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung enthält mindestens einen Photoinitiator, der die Polymerisation der aushärtbaren Bestandteile (aushärtbare Monomere, aushärtbare Wachse, etc.) der Tinte initiiert. Der Initiator sollte bei Raumtemperatur fest sein und bei der Versprühtemperatur in der Tintenzusammensetzung löslich sein. Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt ein Initiator verwendet, der mit Ultraviolett (UV)-Strahlung aktiviert wird.

**[0054]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Initiator verwendet, der Radikale bildet. Beispiele für solche Initiatoren umfassen Ketone, wie beispielsweise Benzylketone, monomere Hydroxyketone, polymere Hydroxyketone oder  $\alpha$ -Aminoketone; Acylphosphinoxide, Metallocene, Benzophenone und Benzophenonderivate, wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzophenon oder 4-Methylbenzophenon; und Thioxanthonen, wie beispielsweise 2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on.

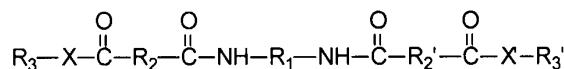
**[0055]** Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden Initiatoren verwendet, die Kationen bilden.

**[0056]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung enthält den Initiator in einer geeigneten Menge. Der Initiator kann in einer Menge von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent oder in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsprozent in der Tinte enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0057]** Die erfindungsgemäße mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung enthält weiterhin ein aushärtbares Geliermittel. Das Geliermittel kann ein aushärtbarer Gelbildner sein, der ein aushärtbares Amid, einen aushärtbaren Polyamid-Epoxyacrylat-Bestandteil und einen Polyamid-Bestandteil umfasst. Das Geliermittel kann auch ein aushärtbarer Gelbildner sein, der ein aushärtbares Epoxyharz und ein Polyamidharz umfasst. Das Geliermittel kann verschiedene Gelbildner enthalten. Die Zugabe des Geliermittels führt dazu, dass die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung auf einem Substrat, wie zum Beispiel auf einem Teil oder auf mehreren Teilen eines Aufzeichnungsmediums und/oder auf einem Teil oder auf mehreren Teilen eines Bildes, das zuvor auf einem Aufzeichnungsmedium aufgebracht wurde, aufgebracht werden kann, ohne dass die Tintenzusammensetzung übermäßig in das Substrat eindringt, da die Viskosität der Tinte rasch ansteigt, nachdem sie auf dem Substrat aufgebracht wurde und abkühlt. Ein übermäßiges Eindringen der Tintenzusammensetzung in das Substrat würde dazu führen, dass die Lichtdurchlässigkeit des Substrats zunimmt. Das aushärtbare Geliermittel kann auch an der Aushärtungsreaktion der aushärtbaren Monomere der Tintenzusammensetzung beteiligt sein.

**[0058]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das Geliermittel ein aushärtbares Epoxy-Polyamid-Geliermittel, abgeleitet von einem Bestandteil mit einer Epoxygruppe, ausgewählt aus einem Epoxyharz auf Polyphenol-Basis, einem Epoxyharz auf Polyol-Basis und/oder einer Fettsäure-Epoxy-Verbindung, und einem Polyamid-Bestandteil.

**[0059]** Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst das Geliermittel eine Verbindung der Formel



worin  $R_1$  bedeutet:

- (i) eine Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) eine Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) eine Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann;

worin  $R_2$  und  $R_2'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

- (i) einer Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) einer Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) einer Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
- (iv) einer Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann;

worin  $R_3$  und  $R_3'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

- (a) einer Photoinitiatorgruppe, und
- (b) einer Gruppe, ausgewählt aus
  - (i) einer Alkylgruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
  - (ii) einer Arylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
  - (iii) einer Arylalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylgruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
  - (iv) einer Alkylarylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylgruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann; und

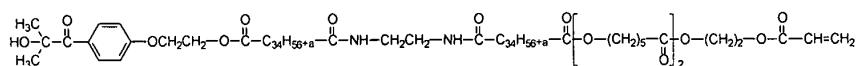
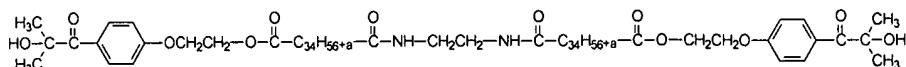
worin  $X$  und  $X'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

einem Sauerstoffatom, und

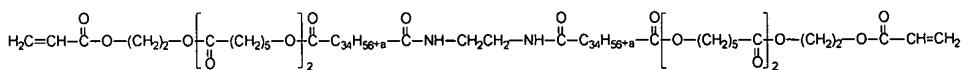
einer Gruppe der Formel  $\text{NR}_4$ , worin  $\text{R}_4$  bedeutet:

- (i) ein Wasserstoffatom,
  - (ii) eine Alkylgruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
  - (iii) eine Arylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
  - (iv) eine Arylalkylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylgruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, oder
  - (v) eine Alkylarylgruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylgruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann.

**[0060]** Entsprechend einer spezifischen Ausführungsform der Erfindung enthält das Geliermittel ein statistisches Gemisch aus Bestandteilen, das weiterhin eine nicht aushärtbare analoge Verbindung umfasst. Der Schmelzübergang des Geliermittels kann im Bereich von 60 bis 80 °C liegen. Es ist erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt, dass das Geliermittel ein Gemisch der folgenden Verbindungen ist:

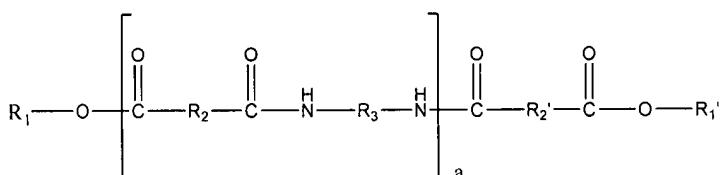


und



worin  $-C_{34}H_{56+a}-$  eine verzweigte Alkylengruppe ist, die gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, die cyclische Gruppen enthalten kann und die Heteroatome enthalten kann, und worin a eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist.

**[0061]** Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Geliermittel eine Verbindung der Formel



worin  $R_1$  und  $R_1'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

- (i) einer Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) einer Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylgruppe geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
- (iii) einer Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylgruppe geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann;

worin  $R_2$  und  $R_2'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

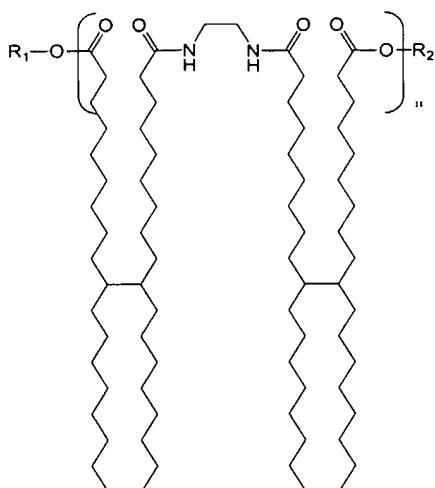
- (i) einer Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) einer Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) einer Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
- (iv) einer Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann;

worin  $R_3$  bedeutet:

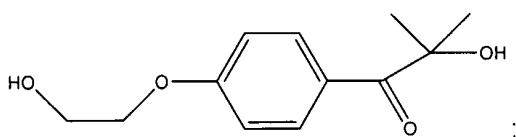
- (i) eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe, die gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) eine Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) eine Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann; und

worin  $a$  eine ganze Zahl ist, die die Anzahl an sich wiederholenden Amid-Einheiten angibt und die mindestens 1 beträgt.

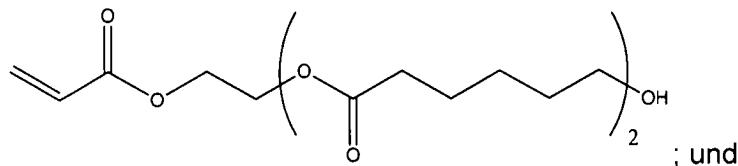
**[0062]** Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist das Geliermittel ein Gemisch aus Verbindungen der Formel



worin  $R_1$  abgeleitet ist von einer Verbindung A der Formel

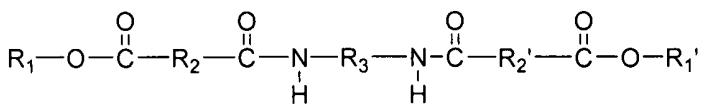


worin  $R_2$  abgeleitet ist von einer Verbindung B der Formel



worin  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

**[0063]** Das erfindungsgemäß verwendete Geliermittel kann eine Verbindung der folgenden Formel umfassen:



worin  $R_1$  und  $R_1'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

- (i) einer Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) einer Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylgruppe geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) einer Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen ungesättigten Bindung, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylgruppe geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylgruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
- (iv) einer aromatischen Gruppe,

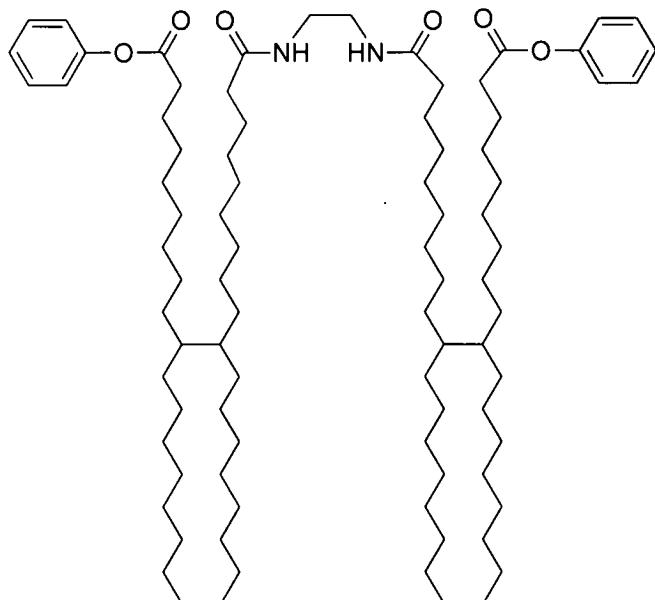
mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste  $R_1$  und  $R_1'$  eine aromatische Gruppe ist, und mit der Maßgabe, dass weder  $R_1$  noch  $R_1'$  eine Photoinitiatorgruppe ist;  
worin  $R_2$  und  $R_2'$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus:

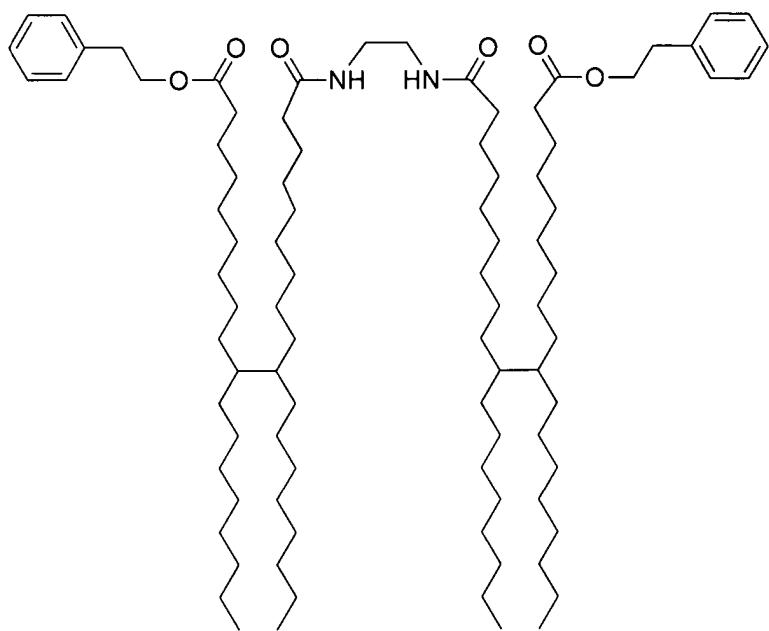
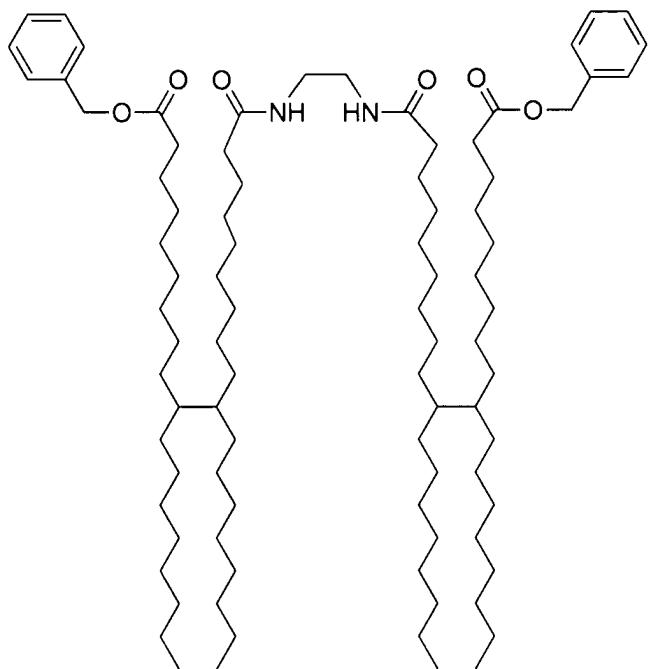
- (i) einer Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) einer Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) einer Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, und
- (iv) einer Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann; und

worin  $R_3$  bedeutet:

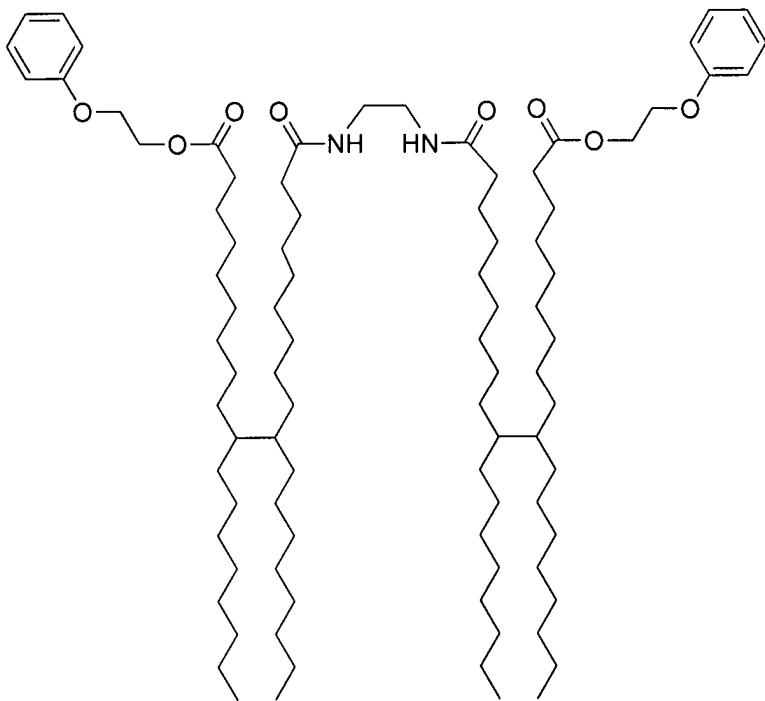
- (i) eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe, die gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Alkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (ii) eine Arylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei die Arylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann,
- (iii) eine Arylalkylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Arylalkylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Arylalkylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann, oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe, die substituiert oder unsubstituiert sein kann, wobei der Alkylbereich der Alkylarylengruppe geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann, und wobei der Arylbereich und/oder der Alkylbereich der Alkylarylengruppe Heteroatome oder keine Heteroatome enthalten kann.

**[0064]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung sind die Geliermittel ausgewählt aus Verbindungen, die durch die folgenden Formeln dargestellt werden:





oder



**[0065]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann das Geliermittel in einer geeigneten Menge enthalten, wie zum Beispiel in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent, in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsprozent oder in einer Menge von 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

**[0066]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann einen färbenden Bestandteil enthalten, der ein Pigment, ein Farbstoff oder ein Gemisch von Pigmenten und/oder Farbstoffen sein kann. Die erfindungsgemäße Tinte kann herkömmliche färbende Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel die Solvent Dyes, Disperse Dyes, modifizierten Acid und Direct Dyes, Basic Dyes, Sulphur Dyes, Vat Dyes und dergleichen, die im Color Index (C.I.) aufgeführt sind.

**[0067]** Beispiele für geeignete Farbstoffe, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen Ushant Blue 86 (Direct Blue 86), erhältlich von Ushanti Colour; Intralite Turquoise 8GL (Direct Blue 86), erhältlich von Classic Dyestuffs; Chemicitive Brilliant Red 7BH (Reactive Red 4), erhältlich von Chemiequip; Levafix Black EB, erhältlich von Bayer; Reactron Red H8B (Reactive Red 31), erhältlich von Atlas Dye-Chem; D&C Red #28 (Acid Red 92), erhältlich von Warner-Jenkinson; Direct Brilliant Pink B, erhältlich von Global Colors; Acid Tartrazine, erhältlich von Metrochem Industries; Cartasol Yellow 6GF, erhältlich von Clariant; Carta Blue 2GL, erhältlich von Clariant; Solvent Dyes, wie zum Beispiel spritlösliche Farbstoffe, wie beispielsweise Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow CGP (Ciba); Orasol Black RLP (Ciba); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black Conc. A (Rohm & Haas); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Neozapon Black X51 [C.I. Solvent Black, C.I. 12195] (BASF); Sudan Blue 670 [C.I. 61554] (BASF); Sudan Yellow 146 [C.I. 12700] (BASF); Sudan Red 462 [C.I. 260501] (BASF); und dergleichen, sowie Gemische davon.

**[0068]** Beispiele für geeignete Pigmente, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST® Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (Ciba); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST® Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST® Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC® C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST® Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF)

; NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2GO1 (Clariant); IRGALITE Blue BCA (Ciba); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow DI 355, DI 351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); und Ruße, wie beispielsweise REGAL 330<sup>TM</sup> (Cabot), Carbon Black 5250, Carbon Black 5750 (Columbia Chemical), und dergleichen, sowie Gemische davon.

**[0069]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann den färbenden Bestandteil in einer geeigneten Menge enthalten, so dass die gewünschte Farbe oder der gewünschte Farbton erhalten wird, wie beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gewichtsprozent oder in einer Menge von 0,2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung.

**[0070]** Die mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann auf einem Bildempfangssubstrat aufgebracht werden, wobei ein Bild erhalten wird. Dieses Verfahren kann die folgenden Schritte umfassen: das Herstellen der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung; das Erwärmen der Tintenzusammensetzung auf eine erste Temperatur; das Aufbringen der Tintenzusammensetzung (beispielsweise durch Versprühen der geschmolzenen Tinte) in Form eines bildförmigen Musters auf einem Bildempfangssubstrat, wobei das Substrat eine zweite Temperatur hat, die niedriger als die erste Temperatur ist; und das Belichten der Tintenzusammensetzung mit Strahlung, um die Tinte auszuhärten.

**[0071]** Entsprechend der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung beim Tintenstrahldrucken verwendet wird. Die Tinte wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 110 °C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C versprüht. Beim Versprühen kann die Tinte eine Viskosität von 5 bis 25 mPa·s haben. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung ist deshalb insbesondere zur Verwendung in piezoelektrischen Tintenstrahldruckern geeignet.

**[0072]** Wenn die versprühte Tinte auf das Bildempfangssubstrat trifft, kühlt die Tinte ab und erreicht eine höhere Viskosität, wie beispielsweise eine Viskosität von 10<sup>2</sup> bis 10<sup>7</sup> mPa·s. Die Temperatur des Bildempfangssubstrats kann 80 °C oder weniger betragen und liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 50 °C, das heißt unterhalb der Temperatur, bei der die Tintenzusammensetzung versprüht wird. Die Substrattemperatur liegt bevorzugt mindestens 10 °C unterhalb der Versprühtemperatur und besonders bevorzugt 10 bis 50 °C unterhalb der Versprühtemperatur.

**[0073]** Wenn die erfindungsgemäße Tinte bei einer Temperatur versprüht wird, bei der die Tinte in flüssiger Form vorliegt, und dann auf einem Bildempfangssubstrat mit einer Temperatur aufgebracht wird, bei der die Tinte eine höhere Viskosität hat, findet eine Phasenumwandlung statt. Die Phasenumwandlung verhindert, dass die Tinte schnell vom Bildempfangssubstrat aufgesogen wird und übermäßig in das Substrat eindringt. Die auf dem Bildempfangssubstrat aufgebrachte Tinte wird dann mit Strahlung belichtet, um das aushärtbare Monomer zu polymerisieren, so dass ein widerstandsfähiges (hartes) Bild erhalten wird.

**[0074]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung wird die aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung in einer Apparatur zum direkten Tintenstrahldrucken verwendet. Bei diesem Verfahren werden feine Tröpfchen der geschmolzenen Tinte in Form eines bildförmigen Musters auf einem Aufzeichnungsmedium aufgebracht, auf dem das Bild letztendlich verbleibt. Das Aufzeichnungsmedium kann ein Papier, eine Pappe, ein Gewebe, eine Transparentfolie, ein Kunststoff, ein Glas, ein Holz oder dergleichen sein, und ist bevorzugt ein Papier.

**[0075]** Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung beim indirekten Tintenstrahldrucken (Offset-Drucken) verwendet. Bei diesem Verfahren werden feine Tröpfchen der geschmolzenen Tinte in Form eines bildförmigen Musters auf einem Zwischenübertragungselement aufgebracht, und das bildförmige Muster (Bild) wird danach vom Zwischenübertragungselement auf ein Aufzeichnungsmedium übertragen. Das Zwischenübertragungselement kann ein Band oder eine Walze sein.

**[0076]** Nachdem die Tintenzusammensetzung auf dem Aufzeichnungsmedium aufgebracht wurde, wird das Bild mit Strahlung belichtet, um die Tinte auszuhärten. Die Belichtungszeit kann 0,05 bis 10 Sekunden betragen

und liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 Sekunden. Diese „Belichtungszeit“ entspricht der Geschwindigkeit, mit der das Aufzeichnungsmedium mit dem aufgebrachten Bild unter Verwendung eines Transportbandes unter der Belichtungsquelle (wie beispielsweise einer UV-Lampe) hindurchgeleitet wird. Das Bild kann zum Beispiel mit einer Quecksilberlampe (erhältlich von UV Fusion, Gaithersburg, Maryland) belichtet werden, die mit Mikrowellenstrahlung angeregt wird und die in einer elliptischen Spiegelanordnung mit einer Breite von 10 cm angeordnet ist, wobei mehrere Belichtungseinheiten in Reihe angeordnet werden können. Bei einer Bandgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ ms}^{-1}$  würde es 1 Sekunde dauern, bis das Bild unter einer einzelnen Belichtungseinheit hindurchgeleitet wurde, und bei einer Bandgeschwindigkeit von  $4,0 \text{ ms}^{-1}$  würde es 0,2 Sekunden dauern, bis das Bild unter vier Belichtungseinheit hindurchgeleitet wurde. Die erfindungsgemäß verwendete Belichtungsquelle kann auch eine Xenonlampe, ein Laser oder eine LED sein.

**[0077]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen genauer beschrieben. Alle Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele

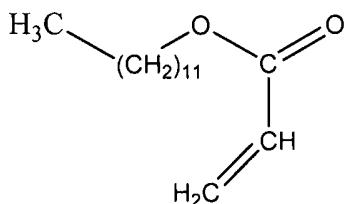
**[0078]** Es wurden aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzungen hergestellt, indem die folgenden Bestandteile in den in den Tabellen 1, 2 und 3 angegebenen Mengen miteinander vermischt wurden. Die Tintenbestandteile wurden in den Mengen, die in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben sind, in der folgenden Reihenfolge in eine braun gefärbte 350 ml Glasflasche eingebracht: CD406®, SR368®, CD587®, Ulinil 350®-Acrylat, Derivat A, Irgacure® 819, Irgacure® 379 und Irgacure® 907, und danach das flüssige Monomer beziehungsweise die flüssigen Monomere (SR335®, SR9003®, SR454®, SR399®), wobei jeweils 10 g Tinte erhalten wurden. Zu jedem Gemisch (10 g) wurde ein Rührstab gegeben, und die Gemische wurden in einen Variomag-Reaktionsblock eingebracht. Die Tintengemische wurden mindestens 20 Minuten lang, oder bis das Gemisch homogen war unter Rühren (300 Um-drehungen/Minute) auf 90 °C erwärmt. Danach wurde die Temperatur 5 Minuten lang auf 100 °C erhöht. Dann wurde das Gemisch auf 90 °C abgekühlt und weitere 90 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt. Ein ähnliches Verfahren kann angewandt werden, um eine größere Menge an Tinte herzustellen.

**[0079]** CD406® ist ein difunktionelles cycloaliphatisches Acrylatmonomer (Cyclohexandimethanoldiacrylat, Schmelzpunkt: 78 °C), ein aushärtbarer fester Bestandteil, erhältlich von Sartomer Company, Inc.

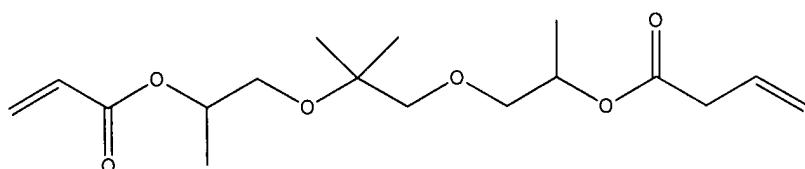
**[0080]** SR368® ist ein trifunktionelles Monomer (Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat, Schmelzpunkt: 50 bis 55 °C), ein aushärtbarer fester Bestandteil, erhältlich von Sartomer Company, Inc.

**[0081]** CD587® ist ein monofunktionelles Behenylacrylatmonomer (ein C18, C20, C22-Gemisch, Schmelzpunkt: 55 °C), ein aushärtbarer fester Bestandteil, erhältlich von Sartomer Company, Inc.

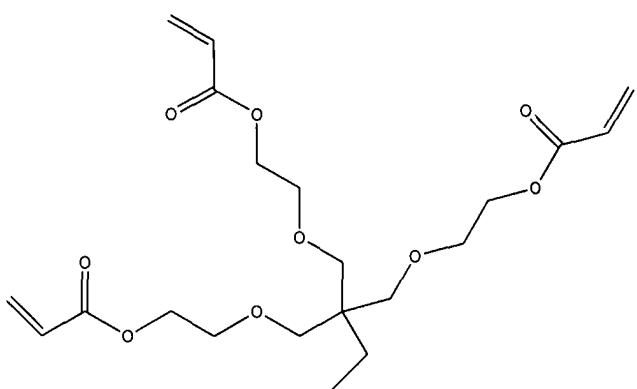
**[0082]** SR335® ist Laurylacrylat, ein schwer verdampftbares aushärtbares flüssiges monofunktionelles Monomer mit einer langen hydrophoben aliphatischen Kette, erhältlich von Sartomer Company, Inc., dargestellt durch die Formel



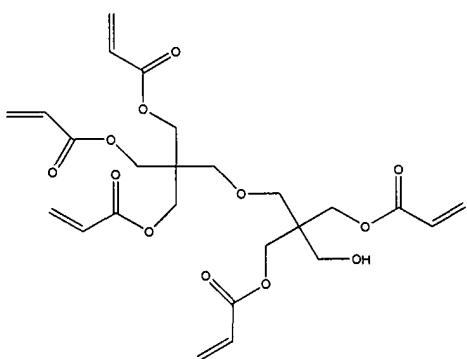
**[0083]** SR9003® ist ein propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, ein flüssiges aushärtbares difunktionelles Monomer, erhältlich von Sartomer Company, Inc., dargestellt durch die Formel



**[0084]** SR454® ist ein 3 Mol-ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, ein flüssiges aushärtbares trifunktionelles Monomer, erhältlich von Sartomer Company, Inc., dargestellt durch die Formel



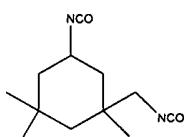
**[0085]** SR399® ist Dipentaerythritolpentaacrylat, ein flüssiges aushärtbares pentafunctionelles Monomer, erhältlich von Sartomer Company, Inc., dargestellt durch die Formel



**[0086]** Unilin 350®-Acrylat ist ein aushärtbares monofunktionelles Acrylatwachs, erhältlich von Baker Petrolite (ein C22, C23, C24-Gemisch, Schmelzpunkt: 78 bis 83 °C).

**[0087]** Das Derivat A ist ein ethoxyliertes Octylphenolderivat, das zuvor beschrieben wurde und das wie im Folgenden angegeben hergestellt werden kann.

**[0088]** In einen 250 ml Kolben mit einem Magnetrührfisch wurde ein vorgeschmolzenes Gemisch von 70 g IGEPAL® CA210 (MW=261), ein ethoxyliertes Octylphenol, früher hergestellt von Rhone-Poulenc Co. und jetzt hergestellt von Rhodia, und 80 g Unilin® 425 (OH#: 95,3; MW=589), ein vollständig gesättigter langkettiger primärer Alkohol, erhältlich von Baker Hughes, eingebracht. Der Kolben wurde in ein Ölbad eingebbracht, das mit einem Thermometer ausgestattet war und das eine Temperatur von 140 °C hatte, und der Inhalt des Kolbens wurde erwärmt und gerührt. Nach 5 Minuten wurden 30 g IPDI (MW=222), dargestellt durch die Formel



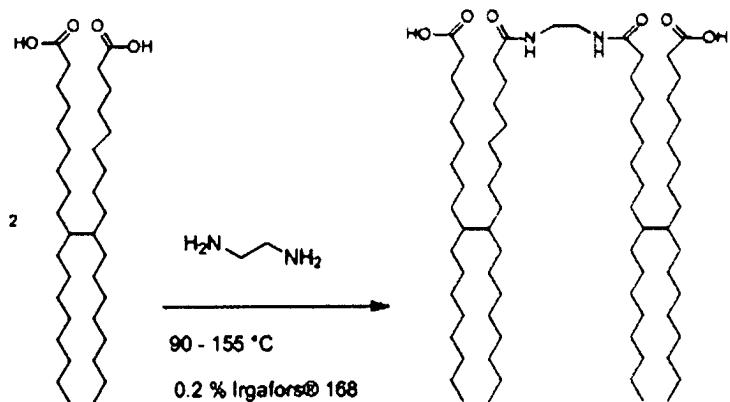
IPDI

zu dem Gemisch gegeben, und dann wurden 3 Tropfen Fascat® 4202 (ein Dibutylzinnlaurat-Katalysator der Formel  $Bu_2Sn(OOC_{12}H_{23})_2$ , erhältlich von Arkema Inc.) zu dem Gemisch gegeben. Die Reaktion verlief exotherm. Nach 1,5 Stunden wurde das Reaktionsprodukt mittels IR-Spektroskopie untersucht und es wurde kein Isocyanat-Peak ( $2230\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Der Inhalt des Kolbens wurde in Aluminiumformen gegossen, in denen das Produkt abkühlte und erstarre.

**[0089]** Ein Amid-Geliermittel, das im U.S. Patent Nr. 2010/0242790A1 beschrieben wird, wurde wie im Folgenden angegeben hergestellt.

#### Organoamid-Synthese

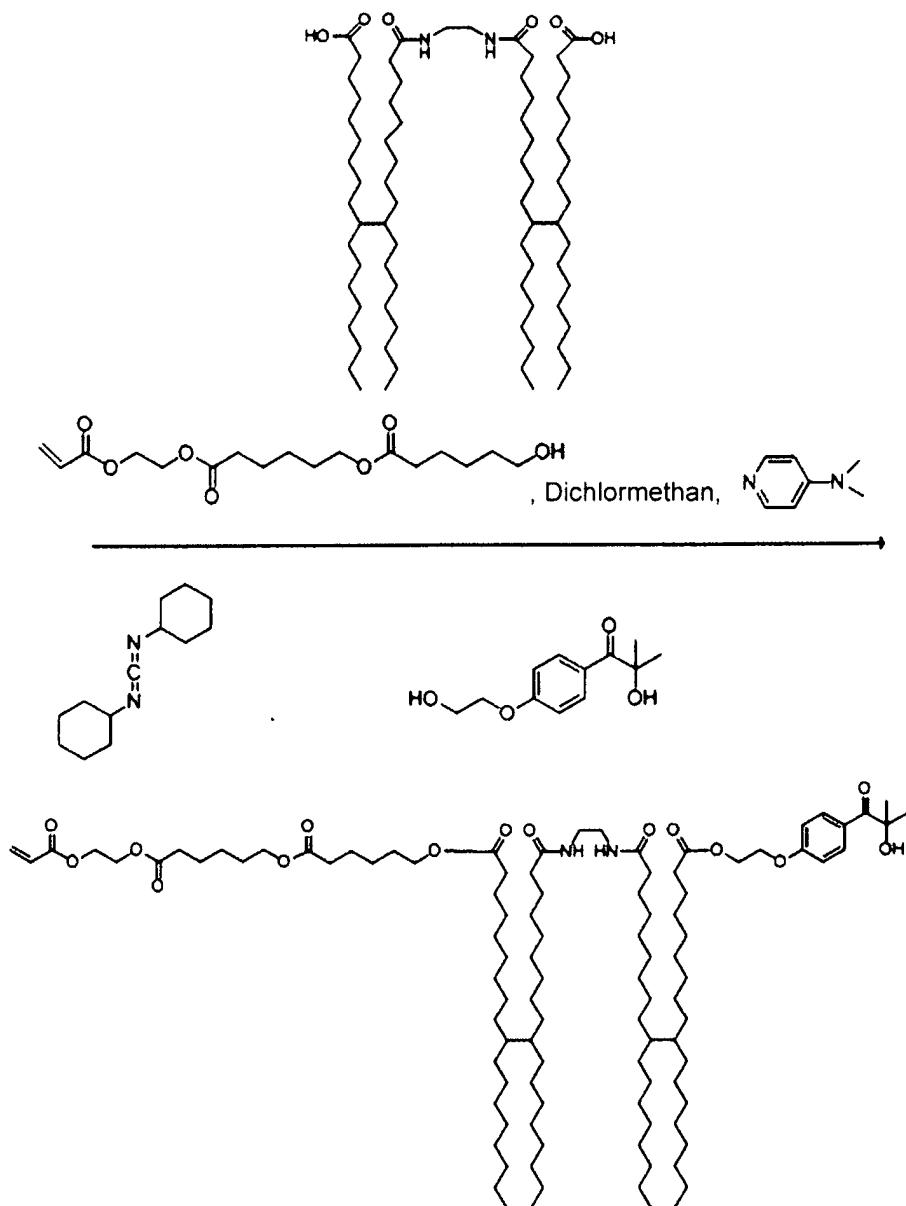
**[0090]** Ein Organoamid wurde entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



**[0091]** In einen 2 l Behälter, ausgestattet mit einem 4-Flügel-Rührer aus PTFE (Polytetrafluorethylen), einem Tropftrichter, einem Dean-Stark-Abscheider, einem Rückflusskühler und einem Thermoelement, wurden 1035, 33 g (1790 mMol) Pripol® 1009 Dimerdisäure (Uniqema, New Castle, DE) mit der zuvor angegebenen Formel  $C_{36}H_{70}O_4$  eingebracht. [Die Säurezahl betrug 194 mg KOH/g, und das berechnete Molekulargewicht (MW) betrug  $1000/[0,5](\text{Säure\#}/\text{MW KOH}) = 578,03$ , oder 98% aktiv.] Dann wurden 2,07 g Irgafos® 168 (0,2 Gewichtsprozent) (ein Trisarylphosphit-Stabilisator; Ciba®) unter Rühren zugegeben, und der Behälter wurde mit Argon gespült. Der Behälter wurde auf 90 °C erwärmt. 60,4 ml (895 mMol) Ethylenediamin wurden in den Tropftrichter eingebracht und dann langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten zu der Pripol® 1009 Dimerdisäure gegeben. Der Behälter wurde auf 150 °C erwärmt und mit Baumwolle und einer Folie umwickelt, um die Temperatur zu halten. Das gebildete Wasser begann sich im Abscheider anzusammeln (15 ml) und Wasserdampf strömte aus dem Kühlerkopf aus. Nach 2-stündigem Erwärmen auf 150 °C wurde die Wärmezufuhr unterbrochen, und das geschmolzene Organoamid wurde in Alu-miniumformen gegossen, in denen es abkühlte und erstarrte. Es wurden 1043,6 g des Organoamids erhalten.

#### Geliermittel-Synthese

**[0092]** Ein Amid-Geliermittel wurde entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



**[0093]** In einen 20 l Reaktionskolben, ausgestattet mit einem Überkopfrührer (Metallspirlalmischer), wurden 936 g (808 mMol) des zuvor beschriebenen Organoamids eingebracht. Dabei wurde eine Heißluftpistole verwendet, um das Organoamid in geschmolzenem Zustand in den Kolben einzubringen. Dann wurden 15 l Dichlormethan zugegeben, und das Gemisch wurde über Nacht gerührt, um das Organoamid vollständig zu lösen. Dann wurden 400 g (1940 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, Kupplungsmittel), 14,81 g (121 mMol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, Katalysator), 278 g (808 mMol) SR495B® (Caprolactonacrylat, Sartomer) und 181 g (808 mMol) Irgacure® 2959 (4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton-Photoinitiator, Ciba Specialty Chemicals) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 18 Stunden wurde das gebildete Nebenprodukt DCHU (Dicyclohexylharnstoff) abfiltriert, und das Dichlormethan wurde unter Verwendung eines Rotationsverdampfers verdampft. Das Produkt wurde in eine große Folienpfanne überführt und dann 3 Stunden lang bei 50 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Säure#: 0,65. Amin#: 3,87. Das Produkt wurde weitere 8 Stunden lang bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Eine Feststoffanalyse (30 Minuten bei 80 °C) zeigte, dass das Produkt noch 2 Gewichtsprozent Dichlormethan enthielt. Es wurden 1438,3 g des Amid-Gelermittels erhalten.

**[0094]** Irgacure® 819 ist ein Bis(acylphosphin)-Photoinitiator, umfassend Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, Schmelzpunkt 127 bis 133 °C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals.

**[0095]** Irgacure® 184 ist ein  $\alpha$ -Hydroxyketon-Photoinitiator, umfassend 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Schmelzpunkt 45 bis 49 °C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals.

**[0096]** Irgacure® 907 ist ein α-Aminoketon-Photoinitiator, umfassend 2-Methyl-1[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Schmelzpunkt 70 bis 75 °C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals.

Tabelle 1

Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 11

(Mengenangaben in Gramm)

Beispiel Nr.	CD406®	SR368®	CD587®	SR335®	SR9003®	SR454®	SR399®	Unilin® 350-Acrylat	Derivat A	Amid-Geliermittel	Irgacure® 819	Irgacure® 184	Irgacure® 1907
1	2,527	0,196	1,539	0,675	0,000	0,675	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103	
2*	2,450	0,191	1,493	0,000	0,675	0,000	0,707	2,403	0,666	0,240	0,347	0,155	
3	2,659	0,207	1,620	0,000	0,000	0,675	0,768	2,608	0,722	0,240	0,347	0,155	
4*	2,527	0,196	1,539	0,675	0,000	0,675	0,000	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
5*	2,450	0,191	1,493	0,675	0,000	0,675	0,000	0,707	2,403	0,666	0,240	0,347	0,155
6*	2,736	0,213	1,667	0,000	0,000	0,675	0,000	0,790	2,683	0,743	0,160	0,231	0,103
7*	2,527	0,196	1,539	0,675	0,000	0,000	0,000	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
8*	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,675	0,000	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
9	2,736	0,213	1,667	0,000	0,000	0,000	0,675	0,790	2,683	0,743	0,160	0,231	0,103
10*	2,659	0,207	1,620	0,675	0,000	0,000	0,000	0,768	2,608	0,722	0,240	0,347	0,155
11*	2,945	0,229	1,794	0,000	0,000	0,000	0,000	0,850	2,888	0,800	0,160	0,231	0,103

\* Diese Beispiele sind Vergleichsbeispiele

Tabelle 2Beispiele und Vergleichsbeispiele 12 bis 23

(Mengenangaben in Gramm)

Beispiel Nr.	CD406®	SR368®	CD387®	SR335®	SR9003®	SR454®	SR399®	Unilin® 350-Acrylat	Derivat A	Amid-Geliermittel	Irgacure® 819	Irgacure® 184	Irgacure® 1907
12*	2,736	0,213	1,667	0,675	0,000	0,000	0,000	0,790	2,683	0,743	0,160	0,231	0,103
13*	2,450	0,191	1,493	0,675	0,000	0,000	0,000	0,707	2,403	0,666	0,240	0,347	0,155
14	2,450	0,191	1,493	0,000	0,675	0,675	0,707	2,403	0,666	0,240	0,347	0,347	0,155
15*	2,450	0,191	1,493	0,000	0,675	0,000	0,000	0,707	2,403	0,666	0,240	0,347	0,155
16*	2,736	0,213	1,667	0,000	0,675	0,000	0,000	0,790	2,683	0,743	0,160	0,231	0,103
17	2,603	0,202	1,586	0,246	0,246	0,246	0,246	0,751	2,553	0,707	0,199	0,288	0,128
18*	2,659	0,207	1,620	0,000	0,675	0,000	0,000	0,768	2,608	0,722	0,240	0,347	0,155
19	2,527	0,196	1,539	0,000	0,000	0,675	0,675	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
20*	2,659	0,207	1,620	0,000	0,000	0,675	0,000	0,768	2,608	0,722	0,240	0,347	0,155
21*	2,659	0,207	1,620	0,000	0,000	0,675	0,000	0,768	2,608	0,722	0,240	0,347	0,155
22	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,000	0,675	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
23*	2,868	0,223	1,747	0,000	0,000	0,000	0,000	0,828	2,813	0,779	0,240	0,347	0,155

\* Diese Beispiele sind Vergleichsbeispiele

Tabelle 3Beispiele und Vergleichsbeispiele 24 bis 32

(Mengenangaben in Gramm)

Beispiel Nr.	CD406®	SR368®	CD587®	SR335®	SR9003®	SR454®	SR399®	Unilin® 350-Acrylat	Derivat A	Amid-Geliermittel	Irgacure® 819	Irgacure® 184	Irgacure® 1907
24	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,000	0,675	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
25	2,450	0,191	1,493	0,000	0,970	0,000	0,627	0,707	2,403	0,666	0,160	0,231	0,103
26	2,527	9,196	1,539	0,000	0,000	0,675	0,675	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
27*	2,450	0,191	1,493	0,000	1,597	0,000	0,000	0,707	2,403	0,666	0,160	0,231	0,103
28*	2,450	0,191	1,493	0,000	0,000	1,597	0,000	0,707	2,403	0,666	0,160	0,231	0,103
29	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,507	0,167	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
30	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,353	0,322	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
31*	2,527	0,196	1,539	0,000	0,675	0,675	0,000	0,729	2,478	0,686	0,160	0,231	0,103
32	2,450	0,191	1,493	0,000	0,675	0,251	0,675	0,707	2,403	0,666	0,160	0,231	0,103

\* Diese Beispiele sind Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 33

**[0097]** Ein festes Magenta-Pigmentkonzentrat wurde hergestellt, indem zuerst 123,4 g CD406® zu einer Lösung von EFKA® 4340 (ein Acryl-Blockcopolymer-Dispergiermittel in Methoxypropanol; 92,3 g; Feststoffgehalt 56 Prozent; BASF) gegeben wurden, wobei ein Gemisch A erhalten wurde. Das Gemisch A wurde dann in ei-

nem Rotationsverdampfer erwärmt, um das Methoxypropanol zu entfernen, wobei ein Gemisch B von EFKA® 4340 in CD406® (178,9 g; 31 Prozent EFKA® 4340) erhalten wurde. Dann wurden 178,9 g des Gemisches B, 158 g CD406® und 86,5 g Microtith® Magenta JET 2B (BASF) unter Verwendung der Vorrichtung Polyttron® bei 10000 Umdrehungen/Minute 15 Minuten lang bei 90 °C miteinander vermischt, wobei ein Magenta-Pigmentkonzentrat erhalten wurde, das 21 Prozent Magentapigment, 66,4 Prozent CD406® und 12,6 Prozent Dispergiermittel enthielt.

#### Beispiele und Vergleichsbeispiele 34 bis 66

**[0098]** 0,2 g (2 Gewichtsprozent) des festen Magenta-Pigmentkonzentrats von Vergleichsbeispiel 33 wurden zu jeder der Tintenzusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 32 gegeben, wobei die pigmenthaltigen aushärtbaren pastenartigen Magentatinten der Beispiele 34 bis 66 erhalten wurden.

**[0099]** Die Härte der Zusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 32 vor und nach dem Aushärten wurde unter Verwendung der Apparatur PTC® Durometer bestimmt. Im Vergleich mit der Härte der Tintenzusammensetzungen der Beispiele hat eine handelsüblich erhältliche feste Tinte, die gewöhnlich in einem Drucker der Serie Xerox Phaser® verwendet wird, eine Härte von 67.

**[0100]** Die in der folgenden Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die in den Beispielen und Vergleichsbeispiele 1 bis 32 hergestellten Zusammensetzungen die folgenden Eigenschaften hatten: ursprüngliche Härte vor dem Aushärten: 0,1 bis 24,76; letztendliche Härte nach dem Aushärten: 72,24 bis 84,26; Aushärtungsgeschwindigkeit (ursprüngliche Steigung): 162,77 bis 356,05.

Tabelle 4

gemessener Wert für die Zusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 32	Bereich
Härte vor dem Aushärten	0,1 - 24,76
Härte nach dem Aushärten	72,24 - 84,26
ursprüngliche Steigung (Aushärtungsgeschwindigkeit)	162,77 - 356,05

**[0101]** Die Daten für die Härte und für die Aushärtungsgeschwindigkeit wurden erhalten, indem die Härte gegen die Belichtungszeit (Sekunden/Meter (s/m) (Sekunden/Fuß (s/ft))) aufgetragen wurde und die folgenden Beziehungen angewandt wurden:

$$y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$$

$$\text{ursprüngliche Härte vor dem Aushärten} = m_1$$

$$\text{ursprüngliche Steigung (Aushärtungsgeschwindigkeit)} = m_2 \cdot m_3$$

$$\text{letztendliche Härte nach dem Aushärten} = m_1 + m_2$$

**[0102]** Die Aushärtungsgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem die Härte der Tinte gegen die Dauer der Belichtung mit UV-Licht aufgetragen wurde. Es wurde die Vorrichtung 600W Fusion UV Systems Inc., Lighthammer®, ausgestattet mit einer D-Lampe, verwendet, um die Tintenzusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 32 zu belichten, und die Härte wurde nach bestimmten Belichtungszeiten gemessen. Die ursprüngliche Aushärtungsgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem die Härte gegen die Aushärtungszeit (s/ft) aufgetragen wurde.

**[0103]** In der **Fig. 1** ist die Härte (Y-Achse) gegen die Belichtungszeit (X-Achse) für die Zusammensetzungen der Beispiele 3 und 14 sowie des Vergleichsbeispiels 13 aufgetragen.

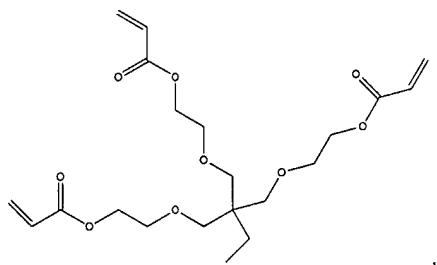
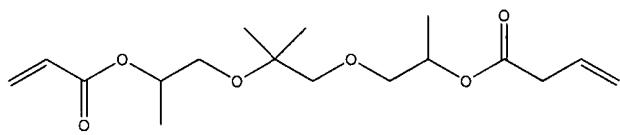
**[0104]** Die in den Beispielen hergestellten Zusammensetzungen und Pigmenttinten konnten problemlos beim Drucken mit einem Xerox® Phaser®-Drucker (Frequenz des Tintenstrahldruckkopfes: 36 kHz; Versprühtemperatur: 95 °C; Druckgeschwindigkeit: 355 x 464 Punkte pro Inch (dpi)) verwendet werden.

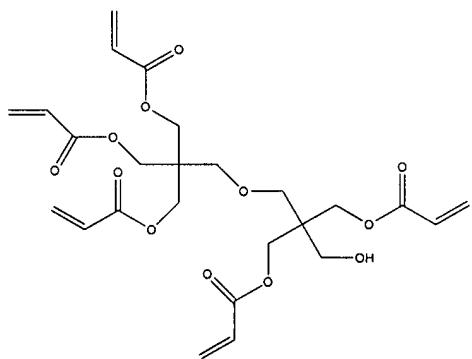
**[0105]** Die Tintenzusammensetzungen entsprechend der vorliegenden Erfindung können bei einer niedrigen Temperatur versprüht werden, zeigen eine schnelle Phasenumwandlung, können mit einem geringen Energieaufwand versprüht und gedruckt werden, zeichnen sich durch hervorragende Aushärtungseigenschaften aus, haben nach dem Aushärten eine höhere Härte als herkömmliche feste Tinten, zeichnen sich durch einen niedrigen Schrumpffaktor aus, können kostengünstig hergestellt werden und ermöglichen das Herstellen von qualitativ hochwertigen Bildern beziehungsweise Ausdrucken.

### Patentansprüche

1. Mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung, umfassend die folgenden Bestandteile: mindestens ein aushärtbares Wachs, das durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden kann, wobei das mindestens eine aushärtbare Wachs eine funktionelle Gruppe enthält, die eine Acrylatgruppe, eine Methacrylatgruppe, eine Alkengruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylethergruppe ist, mindestens einen aushärtbaren flüssigen Bestandteil, der bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C in flüssiger Form vorliegt und der in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozent enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung, wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem difunktionellen Monomer und einem pentafunktionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von difunktionellem Monomer zu pentafunktionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an difunktionellem Monomer und pentafunktionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung; oder wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil eine Kombination aus einem trifunktionellen Monomer und einem pentafunktionellen Monomer umfasst, wobei das Verhältnis von trifunktionellem Monomer zu pentafunktionellem Monomer im Bereich von 1:1 bis 1,5:1 liegt, und wobei die Gesamtmenge an trifunktionellem Monomer und pentafunktionellem Monomer im Bereich von 13,5 bis 16 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung; gegebenenfalls ein nicht aushärtbares Wachs; mindestens einen Photoinitiator für die radikalische Polymerisation; mindestens ein aushärtbares Geliermittel; und gegebenenfalls einen färbenden Bestandteil, wobei die Bestandteile eine aushärtbare Tintenzusammensetzung bilden, die bei einer ersten Temperatur eine Paste ist, wobei die erste Temperatur im Bereich von 20 bis 25 °C liegt, und wobei die Bestandteile bei einer zweiten Temperatur eine flüssige Zusammensetzung bilden, wobei die zweite Temperatur oberhalb von 40 °C liegt.

2. Mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der mindestens eine flüssige Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

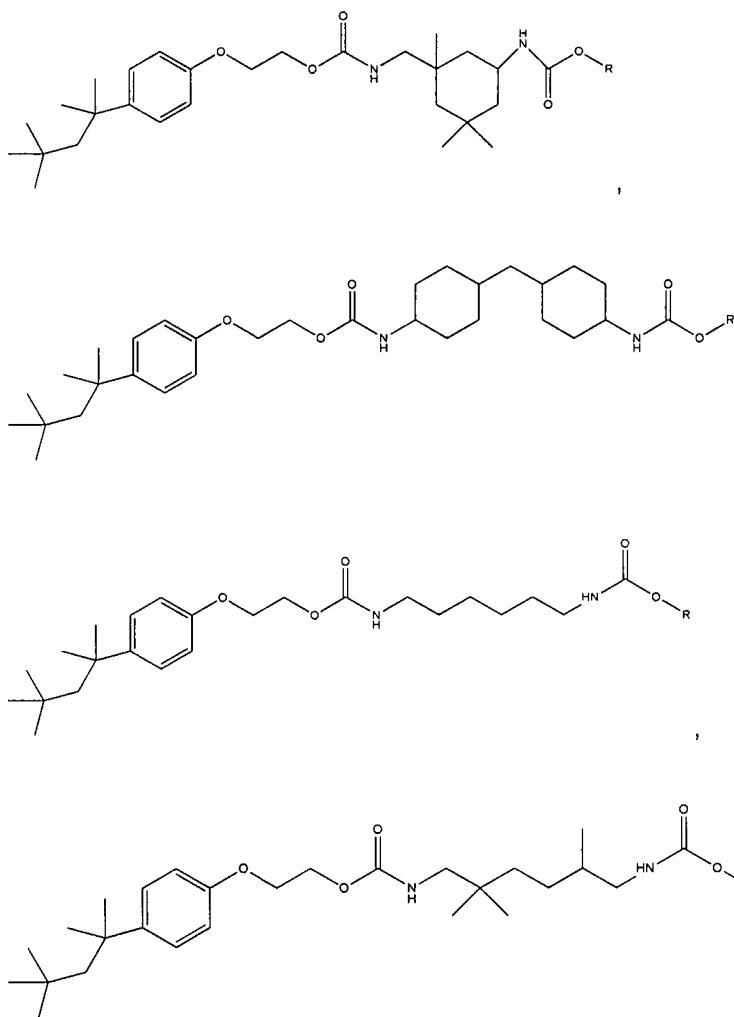




und Gemischen und Kombinationen davon.

3. Mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das nicht aushärtbare Wachs ein Esterwachs ist.

4. Mit Strahlung aushärtbare pastenartige Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das nicht aushärtbare Wachs ein Derivat eines ethoxylierten Octylphenols ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus



und Gemischen und Kombinationen davon, wobei R eine Kohlenwasserstoffkette mit 18 bis 48 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren, umfassend die folgenden Schritte:

das Einbringen einer aushärtbaren pastenartigen Tintenzusammensetzung in einen Tintenstrahldrucker, wobei die Tintenzusammensetzung die Tintenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 ist; das Schmelzen der Tinte;

das Versprühen von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Tinte und das Aufbringen der versprühten Tröpfchen in Form eines bildförmigen Musters auf einem Bildempfangssubstrat, wobei das Bildempfangssubstrat ein Zwischenübertragungselement ist, oder wobei das Bildempfangssubstrat ein Aufzeichnungsmedium ist, auf dem das Bild letztendlich verbleibt;

gegebenenfalls das Übertragen des Tintenbildes vom Zwischenübertragungselement auf ein Aufzeichnungsmedium, auf dem das Bild letztendlich verbleibt; und

das Belichten des Tintenbildes auf dem Aufzeichnungsmedium, auf dem das Bild letztendlich verbleibt, mit UV-Strahlung.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

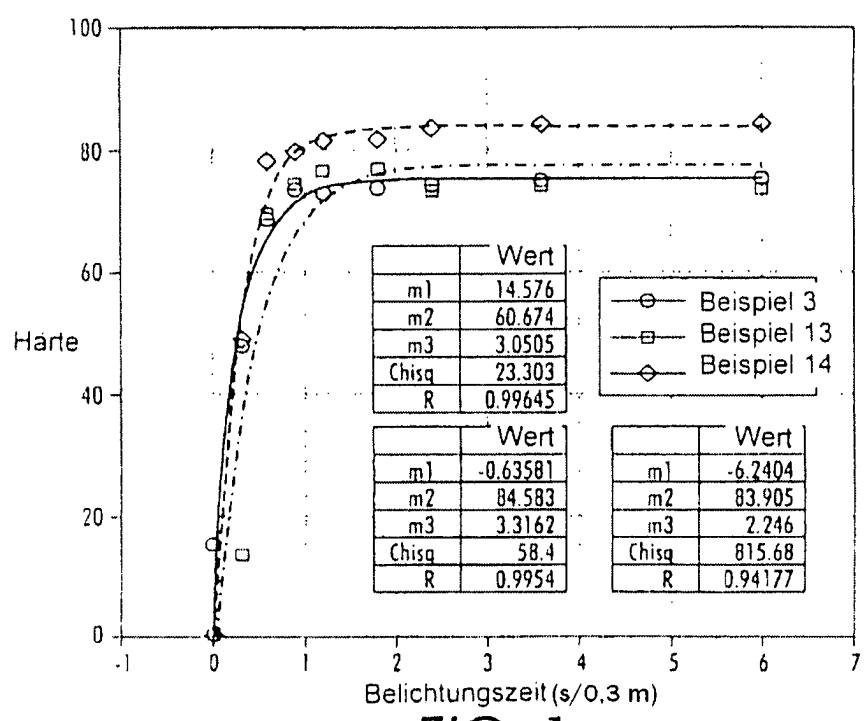


FIG. 1