



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 15 547 T2 2004.04.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 023 409 B1

(51) Int Cl.⁷: C09D 11/10

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 15 547.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/04145

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 908 890.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/019410

(86) PCT-Anmeldetag: 04.03.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 22.04.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.08.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 11.06.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.04.2004

(30) Unionspriorität:

949903 15.10.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.
Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

DUNSHEE, K., Wayne, Saint Paul, US; BROWN,
Lynn, Mary, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(54) Bezeichnung: ABRASIONSBESTÄNDIGE TINENZUSAMMENSETZUNGEN UND VERWENDUNGSVERFAHREN

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Drucktintenzusammensetzungen und insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Drucktinte für flexible oder elastomere Substrate.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Flexible oder elastomere Substrate werden in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet. Zum Beispiel werden Bänder, Verbände, Abdeckungen, Etiketten, Lebensmittelverpackungen und dergleichen häufig aus flexiblen oder elastomeren Substraten hergestellt. Haftkleberbahnen sind ein Beispiel für ein flexibles oder elastomeres Substrat, das verwendet wird, um Bänder zum Verbinden, Flicken, Maskieren, Abdichten, Zusammenschneiden, Schützen, Verstärken, Identifizieren und als Teil von Textilstoffen oder für Hausschmuckartikel zu bilden. Haftkleberbahnen werden häufig als Abdeckungen für Wände und dergleichen eingesetzt. Flexible oder elastomere Substrate werden typischerweise aus Materialien wie Polyester, Polyethylen, Polyurethan, Polypropylen, elastomeren Vliesstoffen, wie solchen, die im US-Patent Nr. 5,230,701 (Meyer et al.) offenbart sind, und Ionomeren hergestellt.

[0003] In vielen Anwendungen von flexiblen oder elastomeren Substraten ist es wünschenswert, eine gedruckte Nachricht oder ein gedrucktes Bild auf einer freiliegenden Oberfläche zu haben, im Allgemeinen auf der kleberfreien Seite des Substrats, wenn das Substrat eine Oberfläche mit darauf befindlichem Kleber umfasst. Tinten umfassen typischerweise harte, wachsartige Komponenten, und die Integrität der Tinte, wenn sie auf eine flexible Oberfläche und insbesondere eine elastomere Oberfläche gedruckt wird, kann daher ein Problem sein. Zum Beispiel splittern viele Tinten, wenn sie auf eine flexible Oberfläche gedruckt werden, oder zerfallen auf sonstige Weise, und viele flexible Oberflächen binden nicht gut an die Tinten. Außerdem kann das Aufrechterhalten der Integrität der Tinte, wenn sie auf eine poröse elastische (wie das Substrat, das von Meyer et al. gelehrt wird, US-Patent Nr. 5,230,701) oder flexible Oberfläche gedruckt ist, ein Problem sein. Viele Arten von Tinten binden nicht gut an poröse elastische oder flexible Oberflächen. Ein Brechen der Tinte, das aus der Flexibilität der Oberfläche oder der porösen Natur der Oberfläche resultiert, kann die Haltbarkeit der Tinte reduzieren. Wenn einige üblicherweise verfügbare Tinten zum Drucken verwendet werden, werden die Tinten außerdem leicht abgerieben, entweder auf eine angrenzende Oberfläche, wie wenn ein flexibles oder elastomeres Substrat mit einem Kleber beschichtet ist und eine andere Seite mit einem Rückseitenleim mit geringer Haftung (LAB) beschichtet ist, oder durch Reiben oder Manipulation der bedruckten Oberfläche, wie es bei einigen Bändern, wie Verpackungsbändern oder Verbänden, auftreten kann.

[0004] Ein häufiges Verfahren bei der Handhabung einer Haftkleberbahn besteht darin, die zu einer Rolle mit angrenzendem Kontakt zwischen kleberbeschichteten und kleberfreien Seiten zu wickeln, wobei die Bahn vor der Verwendung wieder abgewickelt wird. Um das Abwickeln bei dieser Rolle zu erleichtern, wird die kleberfreie Seite der Bahn gewöhnlich mit einer geeigneten Beschichtung mit "geringer Haftung" oder Trennbeschichtung beschichtet, die häufig Rückseitenleim mit geringer Haftung oder LAB genannt wird. Diese Beschichtungen unterstützen die Abriebfestigkeit nicht viel, insbesondere bei Anwendungen, bei denen das Substrat ausgedehntem Abrieb, Biegen, erhöhten Temperaturen und dergleichen ausgesetzt ist.

[0005] Tinten mit geringen Abriebegenschaften sind im Stand der Technik bekannt. Es wurden Versuche unternommen, um Tinte durch die Zugabe von natürlichen oder synthetischen wachsartigen Materialien zu modifizieren, aber diese Additive wandern leicht in einen Kleber hinein, wenn sie in einer Rolle einer Haftkleberbahn verwendet werden, oder werden schon bei geringer Abrasion leicht abgerieben. Die Haltbarkeit von Tinten wird durch die Zugabe von Wachsen oder Harzen manipuliert. Tinten mit Wachs können eine verbesserte Kratzfestigkeit und verbesserte Rutsch- und Wasserabweisungseigenschaften aufweisen. Wachs mit einer gesteuerten feinen Teilchengröße kann zusammen mit Pigmenten mit der Charge gemischt oder in diese einge-mahlen werden, oder es kann während der endgültigen Mischoperationen eingeführt werden. Alternativ dazu kann das Wachs auch zu einem "Wachsmedium" compoundiert werden, indem man das Wachs in den Lacken und/oder Lösungsmitteln dispergiert oder darin schmilzt und diese zu der Tinte gibt.

[0006] Es ist allgemein bekannt, dass Abriebfestigkeit, die von einem einzelnen Wachs verliehen wird, eine Funktion sowohl der Teilchengröße und der Härte als auch der Schmelztemperatur eines besonderen Wachses ist. Die Zugabe von Wachsen zu Tinten, um einer Tinte Abriebfestigkeit zu verleihen, führt jedoch weitere Probleme ein, insbesondere bei bedruckten flexiblen oder elastomeren Substraten. Die durch Abrasion auf einer bedruckten flexiblen oder elastomeren Oberfläche verursachte Hitze und Bewegung kann bei Wachs zum Beispiel dazu führen, dass sich Teilchen in dem Film zusammenballen und unbedruckte Bereiche erzeugen. Eine erhöhte Menge an Wachs, die hinzugefügt wird, um die Abriebfestigkeit zu verbessern, verursacht Probleme mit der Härte und dem Glanz der gedruckten Tinte. Die Zugabe von Wachs zu Tinte reduziert fast stets ihren Glanz, und ein glänzendes Druckbild ist häufig besser sichtbar und ist daher für viele Anwendungen wün-

schenswerter. Außerdem ist die Verwendung einiger Wachse, wie mikrokristalliner Wachse oder Polytetrafluorethylenwachse, teuer, was zu erhöhten Kosten im Herstellungsverfahren führt.

[0007] In der Tintenindustrie werden synthetische Wachse, wie Polyethylenwachse und Polytetrafluorethylenwachse, verwendet. Solche Wachse werden häufig als "Abriebfest-" oder "Gleitmedium" hinzugefügt: Dieses Medium ist im Allgemeinen eine feine Dispersion von Wachs in dem Lösungsmittel, Öl oder Harz der Tinte, die mit der Tintenzubereitung, der sie zugegeben werden soll, verträglich ist. Wachse, die aus Polytetrafluorethylenpulvern hergestellt werden, können in einer Vielzahl von Drucktinten verwendet werden, sind jedoch besonders gut geeignet für thermisch fixierte Tinten, wenn die Temperatur der Trockenapparatur nicht bewirkt, dass sie erweichen oder schmelzen. Wachse auf Polytetrafluorethylenbasis können auch in fertige Tinten eingerührt werden, um die Abriebfestigkeit zu verbessern. Dennoch sind die relativen Kosten eines Polytetrafluorethylenwachses für viele Anwendungen zu hoch.

[0008] Der Ausdruck "Abriebfestigkeit" kann auf dem Gebiet der Tinten verwendet werden, um die Fähigkeit einer Tinte zu bezeichnen, die Beschädigung der Druckplatten, wie sie etwa im Tiefdruckverfahren verwendet werden, zu minimieren. Zum Beispiel offenbart das US-Patent Nr. 5,173,111 (Krishnan et al.) eine abriebfeste Drucktinte, die alkoxylierte zweibasige Phosphorsäureester und ein Alkalimetallsalz eines Dialkylsulfobernsteinsäureesters enthält, als Verfahren zum Reduzieren des Verschleißes von Druckplatten, um dadurch die Notwendigkeit der Oberflächenerneuerung der Platten zu reduzieren.

[0009] Alternativ dazu wird der Ausdruck "Abriebfestigkeit" auf dem Gebiet der Tinten auch verwendet, um die Fähigkeit einer Tintenzusammensetzung zu bezeichnen, einem Abrieb auf dem bedruckten Substrat zu widerstehen. Zum Beispiel verwendet das US-Patent Nr. 4,704,163 eine synthetische polymere Verbindung als Rückseitenleim mit geringer Haftung, wie Polyvinyl-N-octadecylcarbamat, als Additiv für Flexodrucktinte, um den Aufdruck auf gerolltem Band vor dem Ablösen zu schützen, wenn das Band abgewickelt wird.

[0010] Das US-Patent Nr. 4,337,183 (Santiago) offenbart eine Druckzusammensetzung, die Polyurethan und ein Polyethylenharz umfasst. Das Polyurethan in dieser Zusammensetzung fungiert als hartes Harzbindemittel für ein Gleithilfsmittel. Während Santiago angibt, dass die Zusammensetzungen zum Drucken auf Metallen oder Kunststoffen verwendet werden können, wären die Zusammensetzungen für viele flexible Substrate nicht geeignet und wären auf elastomeren Substraten nicht geeignet.

[0011] Tintenzusammensetzungen, die eine wässrige Dispersion eines Pigments und eine Polyurethandispersion auf Wasserbasis umfassen, sind in EP-A-0 596 503, EP-A-0 522 420, EP-A-0 255 078 und WO 93/03103A offenbart.

[0012] Es besteht weiterhin ein Bedürfnis nach kosteneffektiven verschleißfesten Tinten, die zur Verwendung auf flexiblen oder elastomeren Substraten geeignet sind.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0013] **Fig. 1** ist ein Querschnitt der Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung auf einem flexiblen oder elastomeren Substrat.

[0014] **Fig. 2** ist ein transparentes Band des elastomeren Typs mit einem Bild, das unter Verwendung der Tintenzusammensetzungen und Verfahren dieser Erfindung aufgedruckt wurde.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0015] Die Erfindung bezieht sich auf ein elastomeres Band, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann und ein gedrucktes Bild umfasst, wobei das gedruckte Bild aus wenigstens einer Tintenzusammensetzung hergestellt ist, die eine stabile, nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, wobei das Urethanpolymer in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst. Vorzugsweise umfasst die wenigstens eine Tintenzusammensetzung weiterhin einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen, und vorzugsweise umfasst das Band weiterhin ein Kissen. Wenn das Band ein Kissen umfasst, ist das Bild vorzugsweise über das Kissen gedruckt. Das elastomere Band umfasst vorzugsweise ein flexibles oder elastomeres Substrat. Das flexible oder elastomere Substrat ist aus einer Gruppe ausgewählt, die aus Polyurethan, elastomerem Polyethylen, Polyethylen geringer Dichte und einem elastomeren Vliesstoff besteht.

[0016] Tintenzusammensetzungen, die zum Drucken auf einem flexiblen oder elastomeren Substrat geeignet sind, zeigen eine verbesserte Haltbarkeit, gemessen an der Abriebfestigkeit, einschließlich Beständigkeit gegenüber Abrieb nach Dehnung. Diese Tintenzusammensetzungen umfassen eine stabile, nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers. Vorzugsweise umfasst die Tintenzusammensetzung ein Urethanpolymer auf Wasserbasis und einen Vernetzen, der das Urethanpolymer auf Wasserbasis vernetzen kann. Die Pigmentteilchen können ein Weißpigment umfassen. In einer Ausführungsform umfasst das Pigment Teilchen, die in einer Menge von wenigstens etwa 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorhanden sind. Die Tintenzusammensetzungen können bei einer Vielzahl von Druckverfahren ein-

schließlich Flexodruck verwendet werden.

[0017] In einem anderen Aspekt dieser Erfindung umfasst eine flüssige Tintenzusammensetzung etwa 1 bis etwa 60 Gew.-% Pigmentteilchen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung, und etwa 5 bis etwa 99 Gew.-% Teilchen eines Urethanpolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung. Vorzugsweise umfasst die Tintenzusammensetzung weiterhin weniger als etwa 2,5 Gew.-% eines Vernetzers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung, wobei der Vernetzen das Polyurethan vernetzt. In noch einer anderen Ausführungsform umfasst die Tintenzusammensetzung etwa 58 bis etwa 93 Gew.-% Teilchen eines Urethanpolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung. Außerdem umfasst die Tintenzusammensetzung vorzugsweise etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% Pigmentteilchen und etwa 58 bis etwa 93 Gew.-% Teilchen eines Urethanpolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

[0018] In einem anderen Aspekt dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Verbesserung der Haltbarkeit eines Bildes auf einem elastomeren Substrat, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann, offenbart, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst: Auftragen einer Schicht in Form eines Bildes aus einer nichtpolyethylenhaltigen, urethanpolymerhaltigen Tintenzusammensetzung auf ein elastomeres Substrat, wobei das Urethanpolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts in der unvernetzten Form von 1500 bis 50 000 umfasst. Vorzugsweise ist die urethanpolymerhaltige Zusammensetzung eine Tintenzusammensetzung, die eine Pigmentdispersion umfasst, und in einer anderen Ausführungsform umfasst die urethanpolymerhaltige Zusammensetzung weiterhin einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen. In einem Aspekt dieser Ausführungsform wird die urethanpolymerhaltige Zusammensetzung auf das flexible oder elastomere Substrat aufgetragen, bevor man das Bild aufdrückt, und in noch einer anderen Ausführungsform wird die urethanpolymerhaltige Zusammensetzung über das Bild auf dem flexiblen oder elastomeren Substrat aufgetragen.

[0019] Bei einem anderen Verfahren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Drucken eines Bildes auf ein elastomeres Substrat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Drucken einer ersten Tintenschicht auf ein elastomeres Substrat, wobei die erste Tintenschicht eine stabile, nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, und Drucken eines Bildes über die erste Tintenschicht, wobei die letzte, am weitesten vom Substrat entfernte Tintenschicht eine stabile wässrige Dispersion von Pigmenten und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, wobei das Urethanpolymer jeder Tintenschicht in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst. Vorzugsweise wird wenigstens eine Tintenschicht unter Verwendung einer Tinte auf nichtwässriger Basis aufgedruckt, und vorzugsweise umfasst die Tintenzusammensetzung in der ersten Tintenschicht weiterhin einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen. Außerdem umfasst die erste Schicht vorzugsweise eine Tinte, die ein Weißpigment umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens befindet sich eine undurchsichtige Schicht aus Weißpigment zwischen der ersten Tintenschicht und dem Bild. Vorzugsweise wird das Bild mit einer Tintenzusammensetzung gedruckt, die eine stabile wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, und vorzugsweise umfasst die letzte, am weitesten vom Substrat entfernte Tintenschicht weiterhin einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das Bild mit einer Beschichtung bedeckt, die einen Rückseitenleim oder ein Dichtungsmittel umfasst, und vorzugsweise ist das Dichtungsmittel ein Urethanpolymerkleber.

[0020] In einem anderen bevorzugten Aspekt dieses Verfahrens ist das flexible oder elastomere Substrat als Band ausgebildet. Ein Band umfasst vorzugsweise ein elastomeres Substrat und ein adsorbierendes Kissen. Vorzugsweise wird das Bild über das adsorbierende Kissen gedruckt. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens ist das flexible oder elastomere Substrat aus einer Gruppe ausgewählt, die aus Polyurethan, elastomerem Polyethylen, Polyethylen geringer Dichte und einem elastomeren Vliesstoff besteht. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das flexible oder elastomere Substrat als Ballon, Etikett, Sticker, elastomere Folie, Dehnband, temporäres Tattoo oder Klebeband ausgebildet.

[0021] In einer anderen Ausführungsform des Verfahrens dieser Erfindung bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Begrenzung des Abriebs einer Tinte auf einem elastomeren Band, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Auftragen einer Zusammensetzung, die eine nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion eines Urethanpolymers umfasst, in Form eines Bildes auf ein elastomeres Substrat, wobei das Urethanpolymer in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst, unter Verwendung wenigstens einer Tintenzusammensetzung. Vorzugsweise ist die Zusammensetzung eine Tintenzusammensetzung, die eine stabile wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers sowie einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen, umfasst, und vorzugsweise umfasst die wenigstens eine Tintenzusammensetzung des Druckschrittes eine stabile wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers sowie einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Druckschritt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Rotationstiefdruck, Flexodruck und Offsetdruck besteht, und in einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das flexible oder elastomere

Substrat aus einer Gruppe ausgewählt, die aus Polyurethan, elastomerem Polyethylen, Polyethylen geringer Dichte und einem elastomerem Vliesstoff besteht. In einem Aspekt dieses Verfahrens umfasst die Zusammensetzung ein Pigment auf Wasserbasis, und vorzugsweise ist das Pigment auf Wasserbasis ein Weißpigment. [0022] In einem anderen Aspekt dieser Erfindung bezieht sich die Erfindung auf eine Tintenzusammensetzung, die hergestellt werden kann, indem man Komponenten, die einen flüssigen Träger, eine Pigmentdispersion auf Wasserbasis und ein Urethanpolymer auf Wasserbasis umfassen, miteinander kombiniert, wobei die Komponenten ausreichend verträglich sind, um eine stabile Dispersion zu bilden. Vorzugsweise umfasst die Tintenzusammensetzung einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen, und das Urethanpolymer umfasst ein Urethan mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts in unvernetzter Form von etwa 1500 bis etwa 50 000.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0023] Diese Erfindung bezieht sich auf ein elastomeres Band, das ein gedrucktes Bild umfasst, wobei man eine Drucktintenzusammensetzung verwendet, und auf Verfahren zum Drucken unter Verwendung der Tinten der vorliegenden Erfindung und auf ein Verfahren zur Verbesserung der Haltbarkeit der Tinte auf einem bedruckten flexiblen oder bedruckten elastomeren Substrat, wie zum Beispiel einem Folienlaminat, insbesondere einem dünnen Folienlaminat, wie einem Band, einem Verband, einer Lebensmittelverpackung, Beschichtungen auf Textilstoffen und dergleichen. Das flexible oder elastomere Substrat kann aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden, einschließlich Polyester, elastomerem Polyethylen, Polypropylen geringer Dichte, Ionomeren und Polyurethan. Der hier verwendete Ausdruck "Tintenhaltbarkeit" bezieht sich auf eine verbesserte Abriebfestigkeit, Haltbarkeit der Tinte unter Dehnung und Verformung und verbesserte Wasserbeständigkeit. "Elastomeres Substrat" bezieht sich auf Substrate, die in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% ihrer Länge gestreckt oder verformt werden können.

[0024] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Erfindung ein elastomeres Band, das ein gedrucktes Bild aus einer Drucktintenzusammensetzung umfasst. In einer Ausführungsform umfasst die Drucktintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine stabile wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers. Vorzugsweise umfasst die Druckzusammensetzung eine stabile, nichtpolyethylenhaltige Dispersion von Pigmentteilchen und Teilchen eines Urethanpolymers. In einem bevorzugten Aspekt dieser Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung weiterhin ein Vernetzungsmittel zur Vernetzung des Urethanpolymers innerhalb einer einzelnen Schicht der Tintenzusammensetzung und zwischen Tintenschichten oder zwischen Tinte und Substrat. Der in dieser Erfindung verwendete Ausdruck "stabil" bezieht sich auf die Fähigkeit des Urethanpolymers, als Dispersion mit dem Pigment vorzuliegen. Instabile Tintendispersionen agglomerieren oder koagulieren leicht, während stabile Dispersionen als suspendierbares Gemisch von Pigmentteilchen und Teilchen von Urethanpolymer vorliegen können.

[0025] Obwohl Urethanpolymere als Materialien für das Pigmentmahlen verwendet werden, sind diese Urethanpolymere harte Materialien, die verwendet werden, um die Dispersion von Pigmenten zu unterstützen, und sie werden nicht aus weicheren Urethanpolymeren hergestellt, die zur Haftung einer Zusammensetzung an einem elastomeren Substrat geeignet sind, wie es in dieser Erfindung offenbart wird. Vorzugsweise haben die Urethanpolymere dieser Erfindung einen gemäß ASTM D-2240 erhaltenen Shore-A-Durometerwert (Typ "A-2", Shore Instrument and Manufacturing Co., NY) von weniger als etwa 35 und vorzugsweise einen Wert von mehr als etwa 5. Für die Zwecke dieser Erfindung ist das Urethanpolymer wenigstens etwa sechs Stunden lang, nachdem das Urethanpolymer und das Pigment anfangs miteinander kombiniert wurden, und vorzugsweise wenigstens etwa acht Stunden lang; nachdem sie anfangs miteinander kombiniert wurden, als Dispersion mit dem Pigment stabil.

[0026] Der Ausdruck "Latex" wird hier verwendet, um eine Emulsion oder eine Suspension eines synthetischen Kautschuks oder Polymers zu bezeichnen. Der Ausdruck "Urethanekleber" wird hier verwendet, um Kleber zu bezeichnen, die Klebereigenschaften, wie ausgezeichnete Scher- und Schälfestigkeitsergebnisse (d. h. wenigstens etwa 100 g/2,54 cm), aufweisen. Der Ausdruck "Tintenzusammensetzung" wird in dieser Erfindung verwendet, um Zusammensetzungen zu bezeichnen, die zum Drucken einer Tinte auf ein Substrat geeignet sind, wobei die Zusammensetzung ein sichtbares Pigment enthält. Der hier verwendete Ausdruck "reaktive Teilchen eines Urethanpolymers" bezieht sich auf die Fähigkeit der Teilchen des Urethanpolymers, in Gegenwart eines Vernetzungsmittels vernetzt werden zu können.

[0027] Urethanpolymere sind bekannt und zur Verwendung als Kleber kommerziell erhältlich. Urethanpolymere, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen vorzugsweise eine wässrige Suspension (d. h. einen Latex) eines Polymers mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts in unvernetzter Form von etwa 1500 bis etwa 50 000, und in vernetzter Form liegen die Urethanpolymere dieser Erfindung vorzugsweise im Bereich von etwa 50 000 bis etwa 10 000 000 oder mehr. Die Teilchengröße des Polymers liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 0,01 µm bis etwa 0,25 µm und vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 0,10 µm. Im Allgemeinen enthält das Urethanpolymer vorzugsweise weniger als etwa 60 Gew.-% Polymerfeststoffe, be-

zogen auf das Gewicht des Urethanpolymers und vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% Polymerfeststoffe und typischerweise etwa 30 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%. Außerdem haben die in dieser Erfindung verwendeten Urethanteilchen vorzugsweise eine Dichte von über 0,97 g/cm³ und vorzugsweise weniger als etwa 1,01 g/cm³. [0028] Im Allgemeinen umfassen die Urethanpolymere, die für diese Erfindung geeignet sind, einkomponentige wasserträchtige Urethane sowie Blends von wasserträchtigen Urethanen. In der Technik ist eine Vielzahl von Urethanen bekannt, die in dieser Erfindung verwendet werden können. Dazu gehören unter anderem Polyurethandispersionskleber, wie solche, die im US-Patent Nr. 4,540,633 (Kucera), 4,147,679 (Scriven et al.), 4,301,053 (Wolfrey) und. in den US-Patenten Nr. 4,433,095 und 4,663,377 (Holmbach et al.) offenbart sind. Vorzugsweise sind die Urethanpolymere Urethankleber auf Wasserbasis, und bevorzugte Urethanpolymere sind solche, die von H. B. Fuller Co. (St. Paul, MN) erhältlich sind und den Gegenstand der US-Patente Nr. 5,494,960 und 5,532,058 (Rolando) bilden.

[0029] Die Urethanpolymere umfassen vorzugsweise eine Teilchengröße, die die endgültige Bildauflösung der Tinte in gedruckter Form nicht wesentlich stört. Vorzugsweise sind die Urethanpolymere zum Trockenkleben geeignet, haften gut auf einem Substrat, ergeben eine gute Klarheit und lassen sich leicht für die Automatisierung anpassen. Weiterhin erlauben die bevorzugten Urethanpolymere eine Codispersion des Pigments zusammen mit dem Urethanpolymer in einer wässrigen oder im Wesentlichen wässrigen Dispersion. Wenn Tinten auf Wasserbasis benötigt werden, kann es notwendig sein, eine wässrige oder wasserträchtige Urethanemulsion zu verwenden. Lösungsmittel können in der Dispersion vorhanden sein, wenn sie die Bildung einer stabilen Dispersion erlauben oder diese nicht stören. Zum Beispiel kann die wässrige Dispersion polare Lösungsmittel einschließlich Alkoholen umfassen, solange die Dispersion die Eigenschaften einer wässrigen Lösung beibehält.

[0030] Da Dispersionen von Urethanpolymeren aus kleinen Urethanteilchen hergestellt werden, kann ein Vernetzen verwendet werden, um die Urethanpolymerteilchen miteinander zu verknüpfen und so eine Redisposition des Urethans und versagen der Tintenbindung zu verhindern. Vorzugsweise sind die Vernetzen chemische Vernetzen, und vorzugsweise sind die Vernetzen solche, die mit funktionellen Gruppen am Polymer unter Bildung eines vernetzten Urethanpolymerklebers reagieren können. Zu den besonders gut geeigneten Vernetzern gehören Aminoplastharze, Formaldehyd, Phenolharze, Alkoxy silane, organische Polyisocyanate, Carbodiimidmaterialien und dergleichen. Zu den bevorzugten Vernetzern gehören polyfunktionelle Aziridine, wie XR2990-Vernetzen (H. B. Fuller Co., St. Paul, MN), Isocyanate, wie WD 6318 (Hexamethylen-1,6-diisocyanat, H. B. Fuller Co.), Polyisocyanate, wie WD 6314 (H. B. Fuller Co.) oder dergleichen. Die Gegenwart von Vernetzern in der Tintenzusammensetzung kann die Wasser- und Alkoholbeständigkeit verbessern. Während die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung eine verbesserte Haltbarkeit haben, die aus der Zugabe des Urethanpolymers resultiert, wird die Haltbarkeit und Abriebfestigkeit durch die Zugabe eines Vernetzungsmittels, das mit dem ausgewählten Urethan verträglich ist, noch weiter verbessert.

[0031] Für Zwecke der vorliegenden Erfindung werden Teilchen von Urethanpolymeren in einer Menge von etwa 5 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 58 Gew.-% bis etwa 93 Gew.-%, bezogen auf das Endnassgewicht der Tintenzusammensetzung, in die Tintenzusammensetzung eingebaut.

[0032] Die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung enthalten vorzugsweise wenigstens etwa 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung an Pigmentteilchen und vorzugsweise weniger als etwa 60 Gew.-% der endgültigen Tintenzusammensetzung an Pigmentteilchen. Das heißt, die Tintenzusammensetzungen können leicht gefärbt sein oder eine intensive Pigmentfarbe enthalten. Wenn die Tintenzusammensetzung nicht als blasse, sondern als lebhafte Tinte verwendet wird, enthält die Tintenzusammensetzung vorzugsweise bis zu etwa 60 Gew.-% Pigmentteilchen in der endgültigen Tintenzusammensetzung und vorzugsweise bis zu etwa 40 Gew.-% Pigmentteilchen in der endgültigen Tintenzusammensetzung. Das Urethanpolymer ist in der Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von wenigstens etwa 5 Gew.-% der endgültigen Tintenzusammensetzung vorhanden. Das Urethanpolymer kann neu mit Pigment versetzt werden, um eine Tintenzusammensetzung zu erzeugen, oder das Urethanpolymer kann zu einer vorhandenen Tinte gegeben werden, um die Haltbarkeit der Tinte zu erhöhen.

[0033] Die Flüssigkeit in der Dispersion für die Drucktintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine flüssige Komponente oder ein Gemisch von Komponenten, die bzw. das als wässrige Dispersions- und Trägermedium für die Pigmentteilchen der Drucktinte dient und der Drucktinte auch geeignete rheologische Eigenschaften verleiht, wie Plastizität, Fließvermögen, Viskosität und. dergleichen. Die Flüssigkeit in der Dispersion ist typischerweise in einer Menge von etwa 30 Gew.-% (d. h. bezogen auf das Gewicht der endgültigen Tintenzusammensetzung) bis etwa 93 Gew.-% der endgültigen Tintenzusammensetzung vorhanden. Der Fachmann wird angesichts dieser Offenbarung erkennen, dass es eine Vielzahl von Kombinationen von Pigment, Dispersionsflüssigkeit und Urethanpolymeren gibt, die eine Tintenzusammensetzung ergeben, die zum Drucken auf einem flexiblen oder elastomeren Substrat geeignet ist.

[0034] Die Zugabe von Urethan zu einer Pigmentzusammensetzung kann zu einer viskosen Suspension führen. Eine hohe Pigmentbeladung, wie über 30 Gew.-% der Tintenzusammensetzung, kann zu einer Zusam-

mensetzung führen, die für Flexodruck und Tiefdruck zu viskos ist. Eine solche Pigmentbeladung kann eine Verdünnung des Gesamtgemischs erfordern. Dagegen können Siebdruck- und Buchdrucktinten in höheren Viskositäten verwendet werden, ohne diese Druckverfahren zu beeinträchtigen. Die Viskosität kann unter Verwendung einer Vielzahl von in der Technik bekannten Verfahren getestet werden, und bevorzugte Viskositätsmessungen können unter Verwendung von ASTM Bezeichnung D 1084-88, "Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives", vorgenommen werden. Im Allgemeinen liegt die Viskosität der Tintenzusammensetzung für Flexodruckanwendungen vorzugsweise zwischen etwa 50 Centipoise und etwa 200 Centipoise, aber für den Tiefdruck kann die Viskosität der Tinte auch weniger als 50 Centipoise betragen.

[0035] Abgesehen von der vorliegenden Erfindung sind die Komponenten der Drucktintenzusammensetzung herkömmlicher Natur. Wie oben angegeben, ist die zur Herstellung einer Dispersion verwendete Flüssigkeit in erster Linie wässriger Natur; es können jedoch auch andere Lösungsmittel als Wasser in der Dispersion enthalten sein.

[0036] Zu den für diese Erfindung geeigneten Pigmenten gehören sowohl organische als auch anorganische Pigmente; dazu gehören unter anderem Monoarylidgelbpigmente, Diarylidgelbpigmente, Pyrazolone, Benzimidazolone, Toluidinrot, Naphtholrot, Litholrubinpigmente; Phthalocyaninblaü und -grün, Ruße, Titandioxid, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin und dergleichen. Zu den bevorzugten Tintenzusammensetzungen gehören Pigmente auf Wasserbasis, die kommerziell erhältlich sind; dazu gehören unter anderem Tinten auf Wasserbasis, die von Werneke (Plymouth, MN), Akzo Nobel Inks (Longhorne, PA), Arcar (West Chicago, IL) und Colorcon Corp. (West Point, PA) erhältlich sind.

[0037] Typischerweise enthält die Drucktintenzusammensetzung auch Bindemittel, wie zum Beispiel Terpentinarze und/oder andere Harze, wie Baumharz, Metallresinate, maleinsäuremodifizierte Terpentinarze und andere Harze, wie unter anderem Phenolharze, Alkydharze, Polyamidharze, Acryl- und Methacrylharze usw. Die Drucktinte kann auch Öle (wie zum Beispiel Sojaöl), Weichmacher, natürliche und/oder synthetische Wachse, Trockner, Streckmittel und dergleichen enthalten.

[0038] Die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung haben eine verbesserte Haltbarkeit. Die Tintenzusammensetzungen sind vorzugsweise abriebfest und zeigen Abriebfestigkeit, wenn sie gestreckt oder verformt werden, und haben eine verbesserte Wasserbeständigkeit im Vergleich zu Zubereitungen, denen das Urethanpolymer mit oder ohne Vernetzung fehlt. Die Abriebfestigkeit kann in einer Vielzahl von Verfahren getestet werden, wie unter Verwendung eines Sutherland Rub Testens (Danilee Co., San Antonio, TX). Es gibt eine Vielzahl von Abriebtestvorschriften, die unter Verwendung des Sutherland Rub Testens durchgeführt werden können, und ein bevorzugtes Verfahren wird in Beispiel 3 angegeben. Ein ASTM-Standardtestverfahren unter Verwendung des Sutherland Rub Testens ist als ASTM D 5264 ebenfalls verfügbar. Es können auch andere Abriebtests durchgeführt werden, und Beispiele für andere Abriebtestvorschriften sind unter anderem ein Taben Abraser (Taben Industries, Tonawano, NY), zum Beispiel unter Verwendung des ASTM Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taben Abraser (ASTM Designation D 4060-95). In einem anderen Verfahren kann die Abriebfestigkeit der Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung, die auf ein flexibles oder elastomeres Substrat aufgetragen sind, unter Verwendung eines Fingerreibetests, wie er in Beispiel 4 angegeben wird, getestet werden. Der Ausdruck "Abriebfestigkeit" in Bezug auf die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung bezieht sich auf Tintenzusammensetzungen gemäß dieser Erfindung, die in der Lage sind, einer Einwirkung des Sutherland Rub Testens unter den Bedingungen von Beispiel 3 während wenigstens 6 Cyclen mit weniger als etwa einer 25%igen Reduktion des Druckbildes zu widerstehen, oder die in der Lage sind, dem in Beispiel 4 angegebenen Fingerreibetest während wenigstens etwa 2 bis etwa 4 Stunden mit weniger als etwa einer 25%igen Reduktion des Druckbildes zu widerstehen (zum Beispiel gemessen durch visuelle Beobachtung oder gemessen mit einem Densitometer, das den Verlust der Druckdichte quantifiziert).

[0039] Die Tinten dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Druckverfahren verwendet werden; dazu gehören unter anderem Offsetdruck, Rotationstiefdruck und Flexodruck sowie Sieb- und Rotationssiebdruck. Flexodruck auf dünnem, transparentem, flexilem oder elastomerem Polyurethan kann aufgrund der extremen Elastizität und geringen Oberflächenenergie des Polyurethans eine Herausforderung darstellen. Aus diesem Grund können die flexiblen oder elastomeren Oberflächen koronabehandelt werden, wobei man in der Technik bekannte Verfahren verwendet, um die Oberflächenenergie des Substrats zu verbessern. Da die meisten Flexodruckplatten aus Polyurethanen hergestellt werden, ist es nicht möglich, in der Tinte Lösungsmittel, die das Polymer aufquellen lassen, zu verwenden und so zu ermöglichen, dass das Pigment und das Bindemittel eine starke Verankerung am Substrat erhalten. Dieselben Lösungsmittel, die die Verankerung verstärken, werden die Flexodruckplatten zerstören. Es ist notwendig, die Tintenhaftung auf andere Weise zu erreichen. Die vorliegende Erfindung erlaubt vorteilhafterweise eine Verankerung durch die Verwendung von Polyurethanklebergemischen in einer oder mehreren Tintenschichten, die sich auf dem Substrat befinden.

[0040] Die flexible oder elastomere Oberfläche kann direkt unter Verwendung von Flexodruck oder einer Vielzahl von anderen Druckverfahren mit einer oder mehreren aufeinanderfolgenden Tintenzusammensetzungen einschließlich derjenigen der vorliegenden Erfindung sowie einer Vielzahl von Standard-Tintenzusammensetzungen in einer Vielzahl von Farben bedruckt werden, wie es durch das besondere Druckverfahren vorge-

schrieben ist. Alternativ dazu kann die Oberfläche auch zuerst mit einer leicht getönten Tintenzusammensetzung gemäß dieser Erfindung behandelt werden.

[0041] Wir beziehen uns nun auf **Fig. 1**. Das flexible oder elastomere Substrat **10** wird vorzugsweise bedruckt, indem man zuerst eine erste Tintenschicht **12**, die gemäß dieser Erfindung hergestellt wurde, auf das elastomere Substrat aufträgt. Vorzugsweise enthält die erste Schicht einen Urethan-Vernetzen, und vorzugsweise hat die erste Tintenschicht einen hellen Farbton. Vorzugsweise ist der helle Farbton auf die Gegenwart von Weißpigment in der Tintenzusammensetzung zurückzuführen. Der Ausdruck "leicht getönt" in Bezug auf die Tintenzusammensetzung bezieht sich auf weniger als etwa 10 Gew.-% Pigment in der endgültigen Tintenzusammensetzung und vorzugsweise weniger als etwa 5 Gew.-% Pigment in der endgültigen Tintenzusammensetzung. Diese leicht getönte Tintenzusammensetzung wird zuerst auf ein flexibles oder elastomeres Substrat aufgebracht. Die Tintenzusammensetzung, die die leicht getönte Tintenzusammensetzung enthält, umfasst eine stabile wässrige Dispersion von Pigmentteilchen und Teilchen eines Urethanpolymers und enthält außerdem vorzugsweise einen Vernetzen, der das Urethanpolymer vernetzen kann. Vorzugsweise enthält die Tintenzusammensetzung kein Polyethylen.

[0042] Ein Bild, wie Schriftzeichen oder eine Figur, wird unter Verwendung von Flexodruck, Tiefdruck, Offsetdruck oder anderer Druckverfahren gedruckt, wobei man die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung verwendet. Die erste Tintenschicht **12** gemäß dieser Erfindung wird vorzugsweise direkt auf das flexible oder elastomere Substrat gedruckt oder aufgetragen. Wenn es sich bei dem Bild um Schriftzeichen handelt, enthält die erste Schicht **12** vorzugsweise eine Tintenzusammensetzung, die eine wässrige Dispersion von Pigmentteilchen und Teilchen eines Urethanpolymers enthält. Wenn das Bild ein mehrfarbiges Bild ist, umfasst die erste Schicht **12** vorzugsweise weiße oder leicht getönte Pigmentteilchen, so dass die erste Schicht für das Auge sichtbar ist, wenn sie auf das Substrat gedruckt wurde. Diese Schicht kann gegebenenfalls einen Vernetzen für das Urethan enthalten, und vorzugsweise hat diese Schicht entweder eine äquivalente Größe wie das gesamte gedruckte Bild, oder sie ist etwas größer als das gedruckte Bild. Vorzugsweise enthält die direkt auf das Substrat geschichtete Tintenzusammensetzung eine wässrige Dispersion von Urethanpartikeln und enthält vorzugsweise außerdem einen Vernetzen.

[0043] Wenn das Bild mehrfarbig ist, befinden sich eine oder mehrere Tintenschichten in einer oder mehreren Farben über der ersten Schicht, wobei eine oder mehrere pigmentierte Tintenschichten **14** entstehen. Die Tintenschichten können unter Verwendung der Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung hergestellt werden, oder die Tinten können aus kommerziell erhältlichen wässrigen oder nichtwässrigen Tinten (d. h. Tinten auf nichtwässriger Basis) ausgewählt werden. Wenn in der Tintenschicht eine Tintenzusammensetzung gemäß dieser Erfindung eingesetzt wird, kann die Schicht gegebenenfalls auch einen Vernetzen für das Urethan enthalten. Die für die mehreren Farbschichten verwendete Tintenzusammensetzung enthält vorzugsweise die Dispersion der Pigmentteilchen und der Teilchen eines Urethanpolymers. Die Tintenzusammensetzung wenigstens der letzten auf das Bild aufgetragenen Tintenschicht, d. h. die am weitesten vom Substrat entfernte Schicht, enthält vorzugsweise einen Vernetzen, um das Urethanpolymer zu vernetzen. Andere Tintenschichten können gegebenenfalls die Teilchen des Urethanpolymers enthalten und enthalten gegebenenfalls den Vernetzen. Vorzugsweise umfasst die obere Tintenschicht einen Vernetzen. Der Fachmann wird erkennen, dass eine Vielzahl von Schichtungskombinationen möglich sind und dass eine Vielzahl von Kombinationen, wie sie in dieser Erfindung in Betracht gezogen werden, die Haltbarkeit eines Bildes auf einem flexiblen oder elastomeren Substrat verbessern werden.

[0044] Gegebenenfalls, obwohl in **Fig. 1** abgebildet, wird eine Schicht aus Rückseitenleim oder Dichtungsmittel **16** vorzugsweise über den Bildteil des flexiblen oder elastomeren Substrats aufgetragen. Rückseitenleime oder Dichtungsmittel sind bekannt und umfassen unter anderem Polyvinylcarbamate, wie sie im US-Patent Nr. 2,532,011 (Dahlquist) offenbart sind, Acrylat-Copolymere, wie diejenigen des US-Patents Nr. 2,607,711 (Hendricks), Acrylat-Terpolymere, wie diejenigen des US-Patents Nr. 3,011,988 (Luedke et al.), oder geeignete Fluorchemikalien, wie diejenigen des US-Patents Nr. 3,318,852 (Dixon), oder Gemische davon.

[0045] Obwohl die Rückseitenleimschicht die Abriebfestigkeit oder Haltbarkeit des Bildes nicht wesentlich beeinflusst, schützt die Rückseitenleim- oder Dichtungsmittelschicht **16** die Tinte, wenn Heißsiegelverfahren verwendet werden. Außerdem kann gegebenenfalls ein Polyurethan-Dichtungsmittel, wie ein Polyurethankleber einschließlich derer der Hydroflex-Familie von Filmlaminierungsklebern (H. B. Fuller Co., St. Paul, MN) als klare Schicht über das gedruckte Bild aufgetragen werden. Außerdem kann in der letzten Tintenschicht oder in der klaren Schicht ein Mattierungsmittel verwendet werden, wenn eine matte Oberflächenbeschaffenheit gewünscht wird.

[0046] **Fig. 2** ist ein Diagramm eines Bandes **20** mit einem flexiblen oder elastomeren Substrat. Das Band **20** umfasst ein gedrucktes Bild, in diesem Fall ein gedrucktes Bild **22** einer schwarzen 8er Billardkugel, wobei das gedruckte Bild unter Verwendung einer Tintenzusammensetzung hergestellt wird, die eine stabile wässrige Dispersion von Pigmentteilchen und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst. Vorzugsweise umfasst die erste Tintenzusammensetzung, die sich über dem flexiblen Substrat befindet, das wässrige Urethanpolymer und einen Vernetzen, der das wässrige Urethanpolymer vernetzen kann, um die Wasserbeständigkeit weiter zu er-

höhen. Vorzugsweise ist die erste Tintenschicht in einem Bereich gedruckt, der wenigstens die Größe des gesamten gedruckten Bildes hat oder vorzugsweise etwas größer ist. Über diese Schicht werden eine oder mehrere Tintenschichten gedruckt, wobei das gedruckte Bild entsteht. Wenn ein mehrfarbiges Bild erzeugt wird, kann die zweite Schicht eine weiße Tinte sein, insbesondere wenn das elastomere Substrat transparent ist und wenn, wie bei einem Band, das Bild vorzugsweise über dem adsorbierenden Kissen zentriert ist. Die übrigen Tinten, die verwendet werden, um das Bild zu erzeugen, sind kommerziell erhältliche Standardtinten oder alternativ dazu gemäß dieser Erfindung hergestellte Tinten.

[0047] Es gibt eine Vielzahl anderer flexibler oder elastomerer Substrate, die mit den Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung bedruckt werden können. Weitere Beispiele sind unter anderem Ballons, Sticker, Etiketten, temporäre Tattoos, aus flexiblen oder elastomeren Materialien hergestellte Handschuhe, Dehnbänder und eine Vielzahl von flexiblen und/oder elastomeren Folien, Filmen, Bändern, Beuteln und dergleichen.

[0048] Besondere Ausführungsformen dieser Erfindung werden im Einzelnen diskutiert, und es wurde auf mögliche Variationen innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, wie er in den Ansprüchen definiert ist, Bezug genommen. Es gibt eine Vielzahl von alternativen Techniken und Verfahren, die dem Fachmann zur Verfügung stehen und die einem gleichermaßen erlauben würden, die beabsichtigte Erfindung, wie sie in den Ansprüchen definiert ist, erfolgreich durchzuführen.

Beispiel 1

Verschiedene Tintenzusammensetzungen mit Urethandispersion

[0049] Verschiedene Tintenzusammensetzungen wurden hergestellt und getestet. Alle Prozentwerte sind als Gewichtsprozente, bezogen auf das Endgewicht der Tintenzusammensetzung, angegeben.

Tinte A

80% FM 4000-II UFR, schwarze Tinte (Werneke Ink, Plymouth, MN)
19,6% Hydroflex WD-4007, Urethandispersion (H. B. Fuller Co., St. Paul, MN)
0,4% Hydroflex XR-2990, Vernetzen (H. B. Fuller Co.)

[0050] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4007-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weitergemischt. Ebenfalls unter Rühren mit mäßiger Scherung wurden 20 Gramm des resultierenden Gemischs zu 80 Gramm der Tinte gegeben. Die resultierende Tinte wurde mit einem Pamarco-Handproofer (Pamarco Inc., Roselle, NJ), der mit einer 200-Anilox-Dosierrolle ausgestattet war, auf koronabehandelte (42 dyn/cm²) elastomere Polyurethanfolie aufgetragen. Zum Vergleich wurde 100%ige schwarze Tinte des Typs FM 4000-II UFR (Vergleichstinte I) in identischer Weise auf identische Folie aufgetragen.

Tinte B

80% FM 4000-II UFR, schwarze Tinte (Werneke)
19,6% Hydroflex WD-4008, Urethandispersion (H. B. Fuller Co.)
0,4% Hydroflex XR-2990, Vernetzen (H. B. Fuller Co.)

[0051] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4008-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weitergemischt. Ebenfalls unter Rühren mit mäßiger Scherung wurden 20 Gramm des resultierenden Gemischs zu 80 Gramm der Tinte gegeben. Die resultierende Tinte wurde mit einem Pamarco-Handproofer, der mit einer 200-Anilox-Dosierrolle ausgestattet war, auf koronabehandelte (42 dyn/cm²) elastomere Polyurethanfolie aufgetragen. Zum Vergleich wurde 100%ige schwarze Tinte des Typs FM 4000-II UFR (Vergleichstinte I) in identischer Weise auf identische Folie aufgetragen.

Tinte C

80% Hydrofoil Dense, schwarze Tinte Nr. 1256 (Akzo Nobel Inks Corp. Langhorne PA)
19,6% Hydroflex WD-4007, Urethandispersion (H. B. Fuller Co.)
0,4% Hydroflex XR-2990, Vernetzen (H. B. Fuller Co.)

[0052] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4007-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weiter-

gemischt. Ebenfalls unter Rühren mit mäßiger Scherung wurden 20 Gramm des resultierenden Gemischs zu 80 Gramm der Tinte gegeben. Die resultierende Tinte wurde mit einem Pamarco-Handproofer, der mit einer 200-Anilox-Dosierrolle ausgestattet war, auf koronabehandelte (42 dyn/cm²) elastomere Polyurethanfolie aufgetragen. Zum Vergleich wurde 100%ige schwarze Tinte des Typs Hydrofoil Dense Nr. 1256 (Vergleichstinte II) in identischer Weise auf identische Folie aufgetragen.

Tinte D

80% Hydrofoil Dense, schwarze Tinte Nr. 1256 (Akzo Nobel Inks Corp.)

19,6% Hydroflex WD-4008, Urethandispersion (H. B. Fuller Co.)

0,4% Hydroflex XR-2990, Vernetzen (H. B. Fuller Co.)

[0053] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4008-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weitergemischt. Ebenfalls unter Rühren mit mäßiger Scherung wurden 20 Gramm des resultierenden Gemischs zu 80 Gramm der Tinte gegeben. Die resultierende Tinte wurde mit einem Pamarco-Handproofer, der mit einer 200-Anilox-Dosierrolle ausgestattet war, auf koronabehandelte (42 dyn/cm²) elastomere Polyurethanfolie aufgetragen. Zum Vergleich wurde 100%ige schwarze Tinte des Typs Hydrofoil Dense Nr. 1256 (Vergleichstinte II) in identischer Weise auf identische Folie aufgetragen.

Tinte E

93,3% WD-4006, Urethanpolymer von H. B. Fuller

1,9% XR-2990, Vernetzen (H. B. Fuller Co.)

4,8% Flexiverse II WFD-5006, Weißpigmentdispersion (Sun Chemical Corp., Amelia, OH), oder 4,8% einer Tinte in einer andersfarbigen Dispersion (Sun Chemical oder Colorcon, West Point, PA)

[0054] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4006-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weitergemischt. Die Flexiverse-WFD-5006-Weißpigmentdispersion wurde hinzugefügt, und es wurde bis zu einem gleichmäßigen Erscheinungsbild gemischt. Diese Tinte wurde als Festmaskenbild von einer 400-Anilox-Rolle unter den gesamten Druckbereich gedruckt. Der hier verwendete Ausdruck "Anilox" bezieht sich auf die graavierte Stahlwalze, die verwendet wird, um dem Plattenzylinder einer Flexodruckpresse Tinte zuzudosieren.

Tinte F

Weiße Tinte

81,7% WD-4006, Urethanpolymer von H. B. Fuller

1,6% XR-2990, Vernetzen von H. B. Fuller

16,7% Flexiverse II AFD-5006, Weißpigment (Sun Chemical Corp.)

[0055] Das XR-2990 wurde unter Rühren mit mäßiger Scherung langsam in den Wirbel des WD-4006-Urethanpolymers gegeben. Nachdem die Zugabe des XR-2990 beendet war, wurde noch eine Minute lang weitergemischt. Die Flexiverse-WFD-5006-Weißpigmentdispersion wurde hinzugefügt, und es wurde bis zu einem gleichmäßigen Erscheinungsbild gemischt. Diese Tinte wurde als Festmaskenbild von einer 400-Anilox-Rolle unter den gesamten Druckbereich gedruckt.

Tinte G

76,9% WD-4007, Urethanpolymer von H. B.

23,1% Flexiverse II WFD-5006, Weißpigmentdispersion (Sun Chemical Corp.)

[0056] Die Flexiverse-WFD-5006-Weißpigmentdispersion wurde hinzugefügt, und es gemischt, so dass ein gleichmäßiges Gemisch entstand. Diese Tinte wurde als Festmaskenbild von einer 400-Anilox-Rolle unter den gesamten Druckbereich gedruckt.

Tinte H

66,7% WD-4007, Urethanpolymer von H. B.

33,3% Flexiverse II WFD-5006, Weißpigmentdispersion (Sun Chemical Corp.)

[0057] Die resultierende Tinte wurde mit einem Pamarco-Handproofer, der mit einer 200-Anilox-Dosierrolle ausgestattet war, auf koronabehandelte (34 dyn/cm^2) elastomere Polyurethanfolie aufgetragen. Die Tinte wurde gedruckt, um zu demonstrieren, dass eine höhere Pigmentbeladung verwendet werden könnte, ohne Flexodruckverfahren zu beeinträchtigen.

[0058] Druckverfahren für Tintenzusammensetzung E, F und G:

Es wurde eine Flexodruckpresse mit 8 Stationen verwendet. Station 1 verwendete die weiße Tinte von Zusammensetzung E, Station 2 verwendet die Zusammensetzungen F und G. Bei den Stationen 3 bis 6 wird Farbdruck eingesetzt mit Cyan-, Magenta-, Gelb- und Schwarzinten auf der Basis von Colorcon-No-Tox-Lösungsmittel (nichtwässrig), im Allgemeinen eine Tinte auf Alkohol- oder Glycolbasis (Colorcon), wobei 400 bis 600 Anilox-Rollen mit 100-Linien-Raster-Flexodruckplatten verwendet wurden, und Station 7 und 8 stehen für Deckschichten zur Verfügung, wenn sie für das Umwandlungsverfahren benötigt werden.

Beispiel 2

Urethan-Tintenzusammensetzung und Verfahren des Gebrauchsdrucks

[0059] In diesem Beispiel wurde eine Urethanfolie, die sich auf einer Silikon-Trennoberfläche befand, welche sich auf einem Papiertrennblatt befand, als Substrat verwendet.

[0060] Die Urethanfolie (vorzugsweise 1,2 mil (30 μm) dicke Folie aus Estane-58309-Urethanharz, B. F. Goodrich, Cleveland, OH) oder Trägerverbände, die gemäß dem US-Patent Nr. 5,531,855 (Heinecke et al.) hergestellt wurden, wurden zuerst mit einer getönten Zusammensetzung bedruckt, die 93,3% HB Fuller Hydroflex WD 4006, 1,9% HB Fuller Hydroflex XR 2990 und 4,8% Sun Chemical Flexiverse II White WFD-5006 umfasste. Die getönte Tinte wurde so positioniert, dass sie sich über den gedruckten Bereich hinaus erstreckte. Eine weiße Tinte mit 81,7% HB Fuller Hydroflex WD4006, 1,6% HB Fuller Hydroflex XR 2990 und 16,7% Sun Chemical Flexiverse II White WFD-5006 wurde etwas kleiner als die über der Grundschicht befindlichen farbbedruckten Bereiche aufgetragen. Alle Tintenprozentsätze sind als Gewichtsprozente der endgültigen Tintenzusammensetzung angegeben. Andere farbige Tinten wurden als Bild oder Schriftzeichen ausgedruckt, wobei man Standard-Flexodruckverfahren verwendete. Eine Abdeckung aus einem Silikon/Urethan-Rückseitenleim wurde über die gesamte Oberfläche des gedruckten Produkts aufgetragen, wie es im US-Patent Nr. 5,531,855 (Heinecke et al.) beschrieben ist.

Beispiel 3

Abriebfestigkeitstest für Tintenzusammensetzungen

[0061] Die Abriebfestigkeit wurde unter Verwendung eines Sutherland Ink Rub Testens (Danilee Co., San Antonio, Texas) getestet. Das Verfahren ergibt eine quantitative Methode zur Bewertung von Proben auf Abriebsschäden. Die in diesem Beispiel verwendeten Verfahren sind diejenigen des ASTM-Verfahrens D5264-92 mit dem Titel "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Printed Material by the Sutherland Rub Testen". Die folgenden Modifikationen wurden mit dem Sutherland-Rub-Testen-Verfahren vorgenommen. Ein Zwei-Pound-Gewicht (8,89 Newton) wurde modifiziert, indem man 4 Schichten $1/32"$ (0,079 cm) \times 2" (5,08 cm) \times 2" (5,08 cm) Mikroschaum-Vinylband (Microfoam Surgical Tape, Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, MN) hinzufügte, das zwischen 2 getrennten 2" (5,08 cm) \times 1" (2,54 cm) \times 1/8" (0,3175 cm) Neoprenkissen an jedem Ende des Reibegewichts eingefügt wurde. Die gesamte 2" (5,08 cm) \times 4" (10,16 cm) große Oberfläche wurde mit 1 Schicht Mikroschaumband bedeckt. Das gedruckte Testbild wurde über dem 1" (2,54 cm) \times 1/2" (1,27 cm) großen erhöhten Bereich in der Mitte des Gewichts von 2 pound (8,89 Newton, "N") platziert. Die auf das Bild ausgeübte Kraft betrug 2 lb pro 1/2 in² oder 4 psi oder 2,76 N pro cm². Der Bereich hatte eine Shore-A-2-Durometer-Härte von 15.

[0062] Das Bild und das Gewicht reiben gegen eine Fläche mit fusselfreiem Twill Jean Cloth (erhältlich von Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA, Nr. 71750), das mit etwa 1–2 cm³ 0,5%igem Triton X-100 in Wasser pro etwa 40 cm² angefeuchtet wurde. Ein Abriebzyklus bestand aus einer vollständigen Vor- und Zurück-Bewegung des Gewichts von 2 pound (8,89 N). Tintenzusammensetzungen mit und ohne das Urethanpolymer und mit und ohne den Vernetzen wurden miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigten eine stark verbesserte Beständigkeit gegenüber Abrieb an, wenn die Urethanpolymer enthaltenden Tintenzusammensetzungen verwendet wurden.

[0063] In einem Beispiel wurden Proben auf Urethanfolie von B. F. Goodrich Nr. 58309 unter Verwendung von Colorcon-Tinte gemäß Standard-Flexodruckverfahren unter Verwendung von wenigstens sechs verschiedenen Bildern gedruckt. Die Ergebnisse sind als Zahl der Cyclen bis zur Bildung eines merklichen und erhebli-

chen Verschleißes des Bildes (im Allgemeinen bis es eine Abnahme der Bilddichte von wenigstens etwa 25% gab, wie es oben beschrieben ist) zusammengefasst.

[0064] Alle Bilder wurden getestet, nachdem sie auf ein elastomeres Substrat, wie das des US-Patents Nr. 5,531,855 (Neinecke et al.) gedruckt worden waren.

Tinte	Cyclen
nur mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	10-20
Tinte nach dem Drucken auf 95 °C erhitzt, um Tinte auf dem Substrat zu fixieren	20-25
Tinte E (s.o.) unter ein Colorcon-gedrucktes Bild positioniert	80-150

[0065] Die Beständigkeit des gedruckten Bildes gegenüber Nassabrieb war über viermal besser als die beste Drucktintenhaftung, die man ohne die Tintenzusammensetzung auf Urethanpolymerbasis erhielt.

Beispiel 4

Tintenzusammensetzungen, die unter Verwendung des Finaerreibetests getestet wurden

[0066] Das gedruckte Bild auf einem flexiblen oder elastomeren Substrat wurde auf der Seite des Fingergrifflenzwischengelenks zwischen dem distalen Fingerglied und dem mittleren Fingerglied so fixiert, dass die Dauerdrukfläche auf der Oberfläche des gedruckten Bildes reibt. Ein Verschleiß des Bildes wurde notiert, wenn ein sichtbarer Verlust der Bildqualität durch eine Aufhellung der Farbe des Bildes oder durch Sichtbarwerden kleiner Bereiche, die kein Druckbild mehr aufwiesen und daher ein Gesamtbild ergaben, das ästhetisch unannehbar war, bemerkbar wurde. Die Zeit, die notwendig war, um das Bild völlig vom Substrat abzureißen, wurde ebenfalls notiert. Diese Zeiten zeigten die Haltbarkeit des Drucks und die Abriebfestigkeit an.

[0067] Dieser Test bot ein einfaches Verfahren zum Testen der Haltbarkeit des Drucks unter tatsächlichen Verwendungsbedingungen. Durch die Position der Testprobe in einem Bereich mit hohem Verschleiß war sie Feuchtigkeit, hoher Biegebeanspruchung und hohem Abrieb durch Kontakt des fixierten Substrats mit dem Daumen oder mit Kontaktflächen ausgesetzt. Proben wurden über eine Vielzahl von Zeitspannen und unter einer Vielzahl von Bedingungen getestet; die minimalen Zeiten betrugen jedoch zwischen etwa 2 und etwa 4 Stunden. Die genannten Tintenzusammensetzungen sind die in Beispiel 1 bereitgestellten.

Tinte	Zeit bis zu 25% Verschleiß	Zeit bis zu 95% Verschleiß
Vergleichstinte I auf 42-dyn-Film, 200-Anilox-Abzug	60 min	120 min
Tinte A auf 42-dyn-Film, 200-Anilox	720 min	> 1440 min
Tinte A auf 34-dyn-Film, 200-Anilox	entfällt	840 min
Tinte E auf 42-dyn, mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	200 min	1630 min

Vergleichstinte II auf 42-dyn, mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	15 min	30 min
Tinte G auf 34-dyn-Film, mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	120 min	300 min
Tinte E auf 34-dyn, mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	240 min-360 min	1320 min
Mehrschichtige Tintenzusammensetzung von Tinte E, gefolgt von Tinte F auf 34-dyn, mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild	360 min-480 min	1620 min

[0068] Die Oberflächenenergie des Substrats wurde unter Verwendung von ACU-DYNE-Testmarkerstiften, die von Diversified Enterprises (East Wallingford, VT) kommerziell erhältlich sind, gemäß ASTM D-2578 und Verfahren, die von Diversified Enterprises empfohlen werden, getestet.

[0069] Nur Tintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, die gegenüber ausgedehnten Abriebzeiten beständig waren, waren in der Lage, den Abriebvorschriften und -Bedingungen zu widerstehen.

Beispiel 5

Tintenzusammensetzungen auf Dehnungsbeständigkeit getestet

[0070] Tintenzusammensetzungen wurden auf elastomeren Substraten (d. h. Substraten, die in wenigstens einer Richtung auf größer oder gleich etwa 5% ihrer ursprünglichen Länge gestreckt oder verformt werden können) getestet. Proben wurden auf das Substrat gedruckt, und die Probe wurde dann gestreckt und unter Verwendung des Sutherland-Tests von Beispiel 3 mit der folgenden Modifikation auf Haltbarkeit getestet. Eine Testprobe von 2,5 in² (6,35 cm²) wurde auf entweder 2,75 Inch (6,985 cm, 10% Dehnung), 3,0 inch (7,63 cm, 20% Dehnung) oder 3,25 inch (8,255 cm, 30% Dehnung) gestreckt. Der gestreckte Teil wurde über dem erhöhten Bereich in der Mitte eines Gewichts von 2 pound (8,89 N) platziert. Die Ergebnisse sind unten als Anzahl von Cyclen angegeben, die benötigt wurden, um die Bilddichte sichtbar um etwa 25% zu senken.

Tinte	prozentuale Dehnung		
	10%	20%	30%
Colorcon-Tinte	15	7,5	1
Tinte E	60	40	20

auf 42 dyn mit Colorcon-Tinte gedrucktes Bild

[0071] Die visuelle Untersuchung des gedruckten Bildes unter Verwendung einer Tintenzusammensetzung ohne Urethanpolymer zeigte, dass die Streckung des bedruckten Substrats bewirkte, dass das gedruckte Bild riss und sich nach dem Strecken leicht abreiben ließ. Die Verwendung von Urethanpolymer-Tintenzusammensetzungen als Schicht auf dem elastomeren Substrat verbesserte die Abriebfestigkeit auf das 4- bis 20fache, als das Substrat gestreckt wurde. Die Verbesserung war von den getesteten Streckniveaus bei 30% Streckung am größten. Dieses Ausmaß der Streckung ist zum Beispiel bei Bändern üblich, die auf Hand- und Knöchelbereichen positioniert werden. Diese Werte sind im Reibetest mit Werten konsistent, die im Sutherland-Reibetest gezeigt wurden.

[0072] Der Fachmann wird sich darüber im Klaren sein, dass die Erfindung oben zwar in Verbindung mit besonderen Ausführungsformen und Beispielen beschrieben wurde, jedoch nicht notwendigerweise darauf beschränkt ist und dass zahlreiche andere Ausführungsformen, Beispiele, Verwendungen, Modifikationen und Abweichungen von den Ausführungsformen, Beispielen und Verwendungen vorgenommen werden können, ohne vom Erfindungsumfang dieser Anwendung, wie er von den Ansprüchen definiert wird, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Elastomeres Band, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann und ein gedrucktes Bild umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass das gedruckte Bild aus einer Tintenzusammensetzung hergestellt ist, die eine stabile, nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, wobei das Urethanpolymer in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst.
2. Elastomeres Band gemäß Anspruch 1, wobei die wenigstens eine Tintenzusammensetzung weiterhin einen Vernetzen umfasst, um das Urethanpolymer zu vernetzen.
3. Elastomeres Band gemäß Anspruch 1, wobei das Band weiterhin ein Kissen umfasst.
4. Elastomeres Band gemäß Anspruch 3, wobei das Bild über das Kissen gedruckt ist.
5. Elastomeres Band gemäß Anspruch 1, wobei das Band ein flexibles oder elastomeres Substrat umfasst.
6. Elastomeres Band gemäß Anspruch 5, wobei das flexible oder elastomere Substrat aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyurethan, elastomerem Polyethylen, Polyethylen geringer Dichte und einem elastomeren Vliesstoff besteht.
7. Elastomeres Band gemäß Anspruch 1, wobei die Tintenzusammensetzung ein Urethanpolymer auf Wasserbasis und einen Vernetzen, der das Urethanpolymer auf Wasserbasis vernetzen kann, umfasst.
8. Verfahren zur Verbesserung der Haltbarkeit eines Bildes auf einem elastomeren Substrat, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann, umfassend: Auftragen einer Schicht in Form eines Bildes aus einer nichtpolyethylenhaltigen, urethanpolymerhaltigen Tintenzusammensetzung auf ein elastomeres Substrat, wobei das Urethanpolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts in der unvernetzten Form von 1500 bis 50 000 umfasst.
9. Verfahren zum Drucken eines Bildes auf ein elastomeres Substrat, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann, umfassend: Drucken einer ersten Tintenschicht auf ein elastomeres Substrat, wobei die erste Tintenschicht eine stabile, nichtpolyethylenhaltige wässrige Dispersion von Pigment und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, und Drucken eines Bildes über die erste Tintenschicht, wobei die letzte, am weitesten vom Substrat entfernte Tintenschicht eine stabile wässrige Dispersion von Pigmenten und Teilchen eines Urethanpolymers umfasst, wobei das Urethanpolymer jeder Tintenschicht in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei die Haltbarkeit durch die Einschränkung der Abrasion einer Tinte auf einem elastomeren Band, das in wenigstens einer Richtung auf wenigstens zusätzliche 5% seiner Länge gestreckt oder verformt werden kann, verbessert wird, umfassend: Auftragen wenigstens einer Tintenzusammensetzung, die eine nichtpolyethylenhaltige Dispersion eines Urethanpolymers auf Wasserbasis umfasst, auf eine elastomere Oberfläche in bildartiger Weise, wobei das Urethanpolymer in unvernetzter Form ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1500 bis 50 000 umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

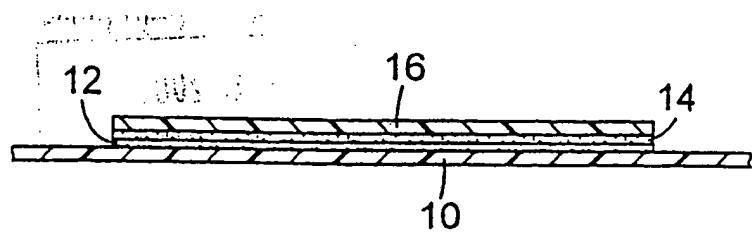


Fig. 1

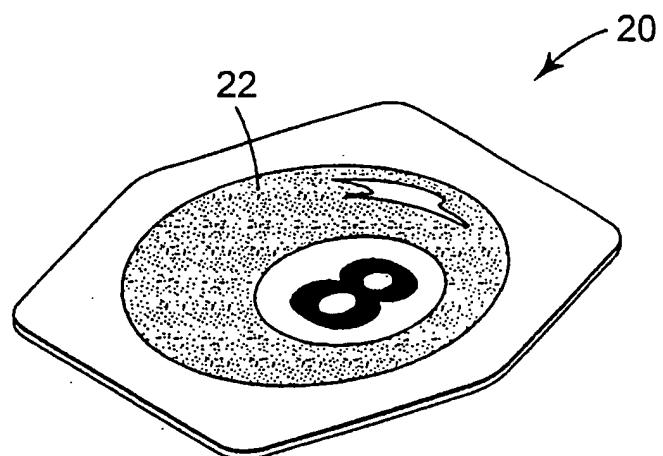


Fig. 2