

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 8007/2017
(22) Anmeldetag: 06.06.2012
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2018

(51) Int. Cl.: **C09D 11/38** (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01)

(66) Umwandlung von GM 50130/2017

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2014032968 A1
US 2012147095 A1
EP 2848659 A1

(71) Patentanmelder:
AGFA NV
2640 Mortsel (BE)

(74) Vertreter:
Babeluk Michael Dipl.Ing. Mag.
1080 Wien (AT)

(54) **Strahlungshärtbare Tintenstrahlntinten und industrielle Tintenstrahl Druckverfahren**

(57) Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte für Tintenstrahl Druck auf Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Verbindungen und Flüssigkeiten, wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte mit einer Viskosität von weniger als 30 mPa.s bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ Folgendes enthält:
einen polymerisierbaren oder polymeren Thioxanthon-Fotoinitiator,
ein Vinyletheracrylat und einen acylphosphinoxidbasierten Polymerisations-Fotoinitiator.

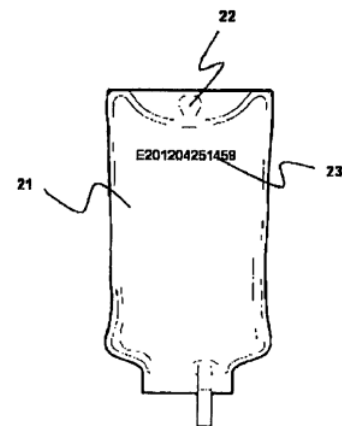


Fig. 2

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte für Tintenstrahl­druck auf Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Verbindungen und Flüssigkeiten, wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte mit einer Viskosität von weniger als 30 mPa.s bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ Folgendes enthält:

einen polymerisierbaren oder polymeren Thioxanthon-Fotoinitiator,
ein Vinyletheracrylat und
einen acylphosphinoxidbasierten Polymerisations-Fotoinitiator.

Fig. 2

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare Tintenstrahlentinten und damit arbeitende industrielle Verfahren für Tintenstrahlendruck auf Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Verbindungen und Flüssigkeiten.

Stand der Technik

Bei industriellen Tintenstrahlsystemen gibt es eine beständige Nachfrage nach erhöhten Druckgeschwindigkeiten in Verbindung mit hoher Bildqualität. Die neuen Druckköpfe, die für die Erhöhung der Druckgeschwindigkeit ausgebildet sind, arbeiten nur mit sehr niedrigviskosen Tintenstrahlentinten. Geeignete Monomere, um solche sehr niedrigviskosen Tintenstrahlentinten zu erhalten, sind beschrieben worden, zum Beispiel in EP 997508 A (AGFA), die strahlungshärtbare Monomere offenbart, die Vinylether- und Acrylatfunktionalitäten enthalten.

Drucksysteme, wie zum Beispiel Offsetdruck und Flexographie, werden für Verpackungsanwendungen zunehmend ersetzt durch industrielle Tintenstrahlendrucksysteme wegen ihrer Flexibilität in der Anwendung, z.B. dem Drucken veränderlicher Daten, und wegen ihrer verbesserten Zuverlässigkeit, die ihre Aufnahme in Fertigungsanlagen erlaubt. Strahlungshärtbare Tintenstrahlentinten sind besonders bevorzugt, weil hochwertige Bilder auf nicht-absorbierende, Tinte aufnehmende Elemente gedruckt werden können, wie zum Beispiel Substrate auf Polyolefinbasis, wie Polyethylen- oder Polypropylenfolien, die häufig als Verpackungsmaterial verwendet werden. Obwohl eine hohe Bildqualität erreicht werden kann, zeigen strahlungshärtbare Tintenstrahlentinten oft Probleme der Haftung zu diesen auf Polyolefin basierten Substraten.

Die Haftung kann durch Modifikation der Tintenzusammensetzung beeinflusst werden, z.B. durch Verwendung spezifischer organischer Lösungsmittel, polymerisierbarer Verbindungen usw. Die US 6814791 (DOMINO PRINTING SCIENCES) offenbart Tintenstrahlendruckverfahren für den Druck auf Polypropylen- und Polyethylensubstrate mit einer Tintenstrahlentinte umfassend Methylacetat. Die Verwendung eines gut gewählten Lösungsmittels kann zu teilweiser Quellung und Auflösung der Oberfläche des Tinte aufnehmenden Elements führen, was eine bessere Haftung zur Folge hat. Allerdings können

auch Probleme verstopfter Düsen im Druckkopf aufgrund der Verdampfung des organischen Lösungsmittels verursacht werden. Anstelle organischer Lösungsmittel können auch Monomere zur teilweisen Quellung oder Auflösung des Substrats verwendet werden. Zum Beispiel offenbart die EP 2195396 A (SUN CHEMICAL), dass Tetrahydrofurfurylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat und N-Vinylcaprolactam für die Quellung von PVC-Substraten geeignet sind.

Haftungsprobleme werden auch mit der Schrumpfung einer Tintenschicht nach der Strahlungshärtung in Verbindung gebracht. In dieser Hinsicht werden kationische Tinten umfassend Oxetane, Epoxide und Vinyletherverbindungen im Vergleich zu freiradikalisch polymerisierbaren Tinten als überlegen angesehen. Die EP 1705229 A (FUJI) offenbart kationisch polymerisierbare Tintenstrahlentinten, die gute Haftung und Lagerstabilität aufweisen. Große Mengen monofunktionaler polymerisierbarer Verbindungen in freiradikalischen Tintenstrahlentinten werden als vorteilhaft für die Haftung angesehen. Sowohl die EP 1668084 A (SUN CHEMICAL) als auch die US 7104642 (KONICA) befassen sich mit der Haftung und offenbaren strahlungshärtbare Tintenstrahlentinten umfassend Monomere in Mengen von 65 % und mehr, bezogen auf die Masse.

Ein anderer Ansatz, die Haftung zu verbessern, ist die Modifikation der Oberflächenchemie des Tinte aufnehmenden Elements, entweder durch eine Vorbehandlung wie zum Beispiel Flammen-, Plasma- oder Koronabehandlung, oder durch Auftragen einer geeigneten Oberflächenschicht, eines sogenannten Primers.

Koronaentladungsbehandlung und Plasmabehandlung erhöhen die Kosten, Komplexität und Instandhaltung der Ausrüstung, die zur Verarbeitung der Substrate verwendet werden. Substrate können erhebliche Verunreinigungen oder Unregelmäßigkeiten enthalten, die die Verarbeitung des Substrats beeinträchtigen können und deshalb nicht zu gleichmäßigem Verlauf und Haftung der Tinte führen. Eine Koronaentladungsbehandlung für den Tintenstrahlendruck wird in GB 2110598 A (NICC) beispielhaft gezeigt.

Ein Primer kann auf verschiedene Art und Weise vor dem Aufspritzen der Tintenstrahlentinte aufgetragen werden. Eine Oberflächenschicht des Primers wird üblicherweise vor dem Aufspritzen der Tintenstrahlentinte aufgetragen und getrocknet oder gehärtet, wie zum Beispiel in den Tintenstrahlendruckverfahren der EP 1671805 A (AGFA) und der US 2003021961 (3M), aber sie kann auch, wie in WO 00/30856 (XAAR), eine nasse, ungehärtete Oberflächenschicht bleiben.

Fotovergilbung ist ein Verfärbungseffekt, der nach der Härtung aufgrund der Zersetzung von Fotoinitiatoren beobachtet wird. Besonders gut kann dies im Falle cyanfarbiger oder weißer strahlungshärtbarer Tintenstrahlentinten beobachtet werden, die große Mengen Fotoinitiatoren vom Thioxanthon-Typ enthalten, die nach Druck und Härtung ein grünliches Cyan beziehungsweise eine gelblich weiße Farbe ergeben.

Migrierfähige Rückstände in gehärteten Schichten von Tintenstrahlentinten auf Verpackungen von Lebensmitteln oder Arzneimitteln können ein Gesundheitsrisiko darstellen und sollten folglich auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben, d.h. innerhalb der Grenzen geltenden Rechts, wie zum Beispiel der Schweizer Verordnung SR 817.023.21 über Gegenstände und Materialien.

UV-härtbare Tinten enthalten im Allgemeinen Farbstoffe, Monomere, Fotoinitiatoren und Polymerisationssynergisten. Eine bekannte Maßnahme, die migrierfähigen und extrahierbaren Stoffe des fotoinitiiierenden Systems von gehärteten Tintenschichten zu reduzieren, ist die Verwendung von Verbindungen mit gehinderter Diffusion, wie zum Beispiel polymere oder polymerisierbare Fotoinitiatoren und Cointiatoren, anstelle der üblichen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht. Zum Beispiel beschreibt die US 2006014852 (AGFA) strahlungshärtbare Tintenstrahlentinten, umfassend ein fotoreaktives Polymer, umfassend einen dendritischen Polymerkern mit initiierenden und cointitierenden funktionellen Gruppen als Endgruppe. Die dendritische polymere Struktur ermöglicht es, die Menge migrierfähiger und extrahierbarer Verbindungen gering zu halten, während gleichzeitig die Erhöhung der Viskosität der Tinte klein gehalten wird. Die Farbstoffe, die in den härtbaren Tintenstrahlentinten verwendet werden, können Farbstoffe sein, sind aber im Allgemeinen Farbpigmente, die zusammen mit einem polymeren Dispergiermittel, das an der Oberfläche des Pigments befestigt ist, gewöhnlich sehr schwer zu extrahieren sind. Zur Minimierung migrierfähiger und extrahierbarer Monomere nach Härtung einer Tintenstrahlentintenschicht können spezifische Monomere und Zusammensetzungen hergestellt werden, wie in EP 2053103 A (AGFA) beispielhaft gezeigt.

Additive wie Tenside und Polymerisationsinhibitoren werden in geringen Konzentrationen verwendet, und deshalb ist das Risiko, Migrationsgrenzen zu überschreiten, geringer, aber sie können auch so ausgebildet sein, dass sie einen minimalen Beitrag zu migrierfähigen und extrahierbaren Verbindungen leisten. Zum Beispiel beschreibt die EP 2053101 A (AGFA) verschiedene

Tintenstrahl-tinten mit einem acrylierten Silikontensid in Konzentrationen von 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Auch die WO 2004/031308 A (GARLITO) und die EP 2412768 A (FUJI) beschreiben strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinten, die silikonbasierte Tenside in kleinen Mengen umfassen.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Beschränkungen muss ein Inline-Tintenstrahl-druckverfahren eventuell spezifische Verfahrensschritte bewältigen, wie z.B. die Dampfsterilisation zur Entfernung von Mikroorganismen in Lebensmitteln oder pharmazeutischen Flüssigkeiten, die bereits in der Verpackung vorhanden sind. Es ist beobachtet worden, dass UV-härtbare Tintenstrahl-tinte des Stands der Technik nach einer Dampfsterilisation einfach von einem Polypropylenbeutel für die intravenöse (IV) Therapie abgewischt werden kann. Der Tintenstrahl-druck kann nach der Dampfsterilisation durchgeführt werden, doch das führt zu zusätzlicher Komplexität der Produktionslinie, weil dann jeder IV-Beutel mit einem Etikett mit eindeutiger Identifikationsnummer markiert werden muss und nach dem Druck dieser eindeutigen Nummer an dem IV-Beutel das Etikett entfernt werden muss. Solche eindeutigen Identifikationsnummern werden in vielen Ländern gesetzlich verlangt, um die Nachverfolgbarkeit von pharmazeutischen Flüssigkeiten oder Lebensmitteln sicherzustellen.

Deshalb ist es wünschenswert, ein industrielles Tintenstrahl-druckverfahren zu bieten, das vor einer Wärmebehandlung wie einer Sterilisation in Produktionslinien für Lebensmittel und Arzneimittel eingegliedert werden kann.

Zusammenfassung der Erfindung

Um die oben beschriebenen Probleme zu überwinden, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung mit einem Tintenstrahl-druckverfahren, wie in Anspruch 4 definiert, ausgeführt worden.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls mit einer wie in Anspruch 1 definierten Tintenstrahl-tinte ausgeführt worden.

Es wurde überraschend gefunden, dass eine Dampfsterilisation einer tintenstrahlbedruckten Polyolefinverpackung durchgeführt werden kann, wenn große Mengen eines acrylierten Silikontensids in der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte vorhanden sind, während dies bei Zusammensetzungen, die als Haftvermittler beworben werden, nicht der Fall war.

Ein (meth)acryliertes Silikontensid in einer strahlungshärtbaren Tintenstrahl- oder Laserstrahl-Tinte kann vorteilhaft verwendet werden, um die Nachverfolgbarkeit einer Verpackung sicherzustellen, die eine Substanz für menschlichen oder tierischen Verzehr oder für menschliche oder tierische Verabreichung umfasst.

Weitere Ziele der Erfindung werden durch die nachfolgende Beschreibung offenbart.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Abbildung 1 zeigt die Vorderansicht eines IV-Beutels 11 nach dem Stand der Technik, an dem ein temporäres Etikett 13 an einem Loch 12 befestigt ist.

Abbildung 2 zeigt die Vorderansicht eines IV-Beutels 21, wobei eine Nummer zur Verfolgung 23 auf die äußere Oberfläche des IV-Beutels 21, der ein Loch 22 aufweist, gedruckt ist.

Definitionen

Unter dem Begriff "Alkyl" verstehen sich alle möglichen Varianten für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, d.h. Methylgruppe und Ethylgruppe, d.h. für drei Kohlenstoffatome: n-Propyl und Isopropyl, für vier Kohlenstoffatome: n-Butyl, Isobutyl und t-Butyl, für fünf Kohlenstoffatome: n-Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl und 2-Methylbutyl usw.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe vorzugsweise eine C₁-C₆-Alkylgruppe.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Alkenylgruppe vorzugsweise eine C₁-C₆-Alkenylgruppe.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Alkynylgruppe vorzugsweise eine C₁-C₆-Alkynylgruppe.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Aalkylgruppe vorzugsweise eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe, die ein, zwei, drei oder mehr C₁-C₆-Alkylgruppen umfasst.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Alkarylgruppe vorzugsweise eine C₁-C₆-Alkylgruppe, die eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe umfasst.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe vorzugsweise eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe.

Wenn nichts anders vermerkt ist, bedeutet eine gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppe vorzugsweise einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der durch ein, zwei oder drei Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome, Selenatome oder Kombinationen davon substituiert ist.

Unter dem Begriff "substituiert", z.B. in substituierte Alkylgruppe, versteht sich, dass die Alkylgruppe durch andere Atome als die normalerweise in solchen Gruppen vorhandenen Atome, d.h. Kohlenstoff und Wasserstoff, substituiert sein kann. Zum Beispiel kann eine substituierte Alkylgruppe ein Halogenatom oder eine Thiolgruppe umfassen. Eine unsubstituierte Alkylgruppe enthält nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome.

Wenn nichts anders vermerkt ist, sind eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Alkenylgruppe, eine substituierte Alkynylgruppe, eine substituierte Aralkylgruppe, eine substituierte Alkarylgruppe, eine substituierte Aryl- und eine substituierte Heteroarylgruppe vorzugsweise durch einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl, Ester, Amid, Ether, Thioether, Keton, Aldehyd, Sulfoxid, Sulfon, Sulfonatester, Sulfonamid, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN und -NO₂, substituiert.

Tintenstrahldruckverfahren

Das Tintenstrahldruckverfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die folgenden Schritte: a) Aufspritzen einer strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte auf eine polymere Oberfläche, wobei das Polymer der polymeren Oberfläche ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus einem Polyolefin, einem Polyester und Copolymeren davon besteht, und b) Härten der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte auf der polymeren Oberfläche, wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinte mindestens 5 Gew.-% eines (meth)acrylierten Silikontensids, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte, umfasst, und wobei die Viskosität der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte kleiner ist als 30 mPa.s bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹.

Die polymere Oberfläche ist bevorzugt die äußere Oberfläche eines Verpackungsmaterials, besonders bevorzugt eines Verpackungsmaterials, umfassend eine Substanz für menschlichen oder tierischen Verzehr oder

Verabreichung. Solch ein Verpackungsmaterial wird üblicherweise durch Schneiden, Falten und Verkleben zu einer Verpackung verarbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die polymere Oberfläche die äußere Oberfläche einer Verpackung, umfassend eine Substanz für menschlichen oder tierischen Verzehr oder Verabreichung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Tintenstrahldruckverfahren, in der genannten Reihenfolge, die folgenden Schritte:

a) Aufspritzen einer strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte auf die äußere Oberfläche einer Verpackung, umfassend eine Substanz für menschlichen oder tierischen Verzehr oder Verabreichung, b) Härten der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte auf der äußeren Oberfläche der Verpackung, und c) Behandeln der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte und der Verpackung, umfassend die Substanz, mit einer Wärmebehandlung, um Mikroorganismen abzutöten, die auf der inneren Oberfläche einer Verpackung vorhanden sind, wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte mindestens 5 Gew.-% eines (meth)acrylierten Silikontensids, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte, umfasst.

Das Tintenstrahldruckverfahren verwendet bevorzugt eine polymere Oberfläche, wobei das Polymer ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren davon besteht, weil eine deutliche Verbesserung der Haftung beobachtet werden konnte, wenn eine strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte, umfassend mindestens 5 Gew.-% eines (meth)acrylierten Silikontensids, darauf aufgespritzt wird. Eine weitere Verbesserung der Haftung wurde im Allgemeinen beobachtet, wenn eine Koronabehandlung oder eine Plasmabehandlung der polymeren Oberfläche vor dem Aufspritzschritt a) durchgeführt wurde.

Koronaentladungs- und Plasmabehandlungen sind Fachmännern der Drucktechnik allgemein bekannt, um die Benetzbarkeit oder die Oberflächenenergie von Polymerfolien zu verbessern und sie verträglicher mit Klebstoffen oder Drucktinten zu machen. Eine atmosphärische Plasmabehandlung wird gegenüber einer chemischen Plasmabehandlung und gewiss gegenüber einer Flammplasmabehandlung bevorzugt, weil die Letztere hohe Temperaturen benötigt, wobei viele Verpackungsmaterialien, die mit einer Plasmaflamme behandelt werden, beschädigt werden.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte kann mittels eines oder mehrerer Druckköpfe aufgespritzt werden, wobei Tröpfchen in gesteuerter Weise durch Düsen auf eine am Druckkopf oder an den Druckköpfen entlang geförderte polymere Oberfläche ausgestoßen werden. Ein bevorzugter Druckkopf für das Tintenstrahldrucksystem ist ein piezoelektrischer Kopf. Piezoelektrischer Tintenstrahldruck beruht auf der Verformung eines piezoelektrischen keramischen Wandlers, die durch Anlegen einer Spannung an den Wandler ausgelöst wird. Das Anlegen einer Spannung bewirkt eine Verformung des piezoelektrischen keramischen Wandlers im Druckkopf. In der Folge füllt sich der dabei entstandene Hohlraum mit Tinte. Beim Ausschalten der Spannung dehnt sich die Keramik bis in ihren Ausgangszustand aus und stößt ein Tintentröpfchen aus dem Druckkopf aus. Das erfindungsgemäße Tintenstrahldruckverfahren ist allerdings nicht beschränkt auf piezoelektrischen Tintenstrahldruck. Es kommt eine Verschiedenheit anderer Tintenstrahldruckköpfe in Frage, wie Druckköpfe mit kontinuierlichem und mit thermischem, elektrostatischem und akustischem "Drop on Demand" Tintenstrahl.

Der Tintenstrahldruckkopf bewegt sich in der Regel wie ein Abtaster hin und her quer über die vorbeigeführte polymere Oberfläche. In einer bevorzugten Ausgestaltung wird das Tintenstrahldruckverfahren der vorliegenden Erfindung allerdings im Einzeldurchgangsdrukprozess (*single pass printing process*) durchgeführt. Dies kann erreicht werden, indem seitenbreite Tintenstrahldruckköpfe oder eine Vielzahl versetzt angeordneter Tintenstrahldruckköpfe, die die Gesamtbreite der tintenaufnehmenden polymeren Oberfläche überspannen, verwendet werden. Im Einzeldurchgangsdrukprozess sind die Tintenstrahldruckköpfe in der Regel feststehende Druckköpfe und wird die tintenaufnehmende polymere Oberfläche unter den Tintenstrahldruckköpfen vorbeigefördert.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte kann durch aktinische Strahlung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die aus UV-Strahlung, infraroter Strahlung, Elektronenstrahl und Kombinationen davon besteht, gehärtet werden. Die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte wird durch UV-Strahlung gehärtet.

Die Härtungseinrichtungen können in Verbindung mit dem Druckkopf des Tintenstrahldruckers angeordnet sein und sich damit bewegen, so dass die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte der härtenden Strahlung kurz nach dem Aufspritzen ausgesetzt wird.

Als Strahlungsquelle kommen beliebige Ultraviolettlichtquellen in Frage, vorausgesetzt, dass der Fotoinitiator oder das Fotoinitiatorsystem in der Lage ist, einen Teil des emittierten Lichts zu absorbieren. Zu geeigneten Strahlungsquellen gehören eine Quecksilberdampf-Hochdrucklampe oder Quecksilberdampf-Niederdrucklampe, eine Kaltkathodenröhre, ein Schwarzlicht, eine Ultraviolett-LED, ein Ultraviolett-Laser und eine Blitzröhre. Von diesen Quellen wird jene, die eine relativ langwellige UV-Strahlung mit einer vorwiegend zwischen 300 nm und 400 nm liegenden Emission aufweist, bevorzugt. Besonders bevorzugt wird eine UV-A-Lichtquelle und zwar weil dank deren beschränkter Lichtstreuung eine wirksamere Aushärtung des Inneren der Schicht erreicht wird. Bei UV-Strahlung wird in der Regel wie folgt zwischen UV-A, UV-B und UV-C unterschieden :

- UV-A : 400 nm bis 320 nm,
- UV-B : 320 nm bis 290 nm,
- UV-C : 290 nm bis 100 nm.

Es kommen zwei oder mehr Lichtquellen derselben Wellenlänge oder Lichtintensität in Frage, aber es ist auch möglich, das Bild zu härten, indem, nacheinander oder gleichzeitig, zwei oder mehr Lichtquellen verschiedener Wellenlänge oder Lichtintensität verwendet werden. Beispielsweise kann als erste UV-Quelle eine UV-Quelle mit großem UV-C-Anteil gewählt werden, insbesondere im Bereich von 260 nm - 200 nm. Die zweite UV-Quelle kann dann einen großen UV-A-Anteil aufweisen, z.B. eine galliumdotierte Lampe oder eine andere Lampe mit hohem UV-A- und UV-B-Anteil. Es hat sich gezeigt, dass der Gebrauch von zwei UV-Quellen Vorteile bietet, z.B. eine hohe Härtungsgeschwindigkeit.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die strahlungshärtbare Tintenstrahltoner auf der polymeren Oberfläche mit UV-Strahlung gehärtet, insbesondere bevorzugt durch UV-Strahlung, die durch eine oder mehrere Licht emittierende Dioden (UV-LEDs) oder Laser emittiert wird.

Zum Vereinfachen der Härtung kann der Tintenstrahldrucker mit einer oder mehreren Sauerstoffreduktionseinheiten ausgestattet sein. Die Sauerstoffreduktionseinheiten reduzieren das Sauerstoffverhältnis in der Härtungsumgebung, indem sie die Härtungsumgebung mit einem Polster aus Stickstoff oder einem anderen relativ inerten Gas wie CO₂, dessen Position und Inertgasverhältnis einstellbar ist, überlagern. Der Restsauerstoffgehalt wird in

der Regel möglichst niedrig, d.h. bei rund etwa 200 ppm, gehalten, liegt aber im Allgemeinen zwischen 200 ppm und 1.200 ppm.

Thermische Härtung kann bildweise durch Verwendung eines thermischen Kopfes, eines Wärmeschreibers (*heat stylus*), von Heißprägung, eines Laserstrahls usw. erfolgen. Wenn ein Laserstrahl verwendet wird, dann wird bevorzugt ein Infrarotlaser in Kombination mit einem Infrarotabsorber in der härtbaren Tinte verwendet.

Wenn Elektronenstrahlen benutzt werden, ist die Bestrahlungsmenge des besagten Elektronenstrahls bevorzugt so geregelt, dass sie in einem Bereich von 0,1-20 mRad liegt. Eine Bestrahlungsmenge von nicht weniger als 0,1 mRad führt nicht zu einer genügenden Härtung der härtbaren Tintenstrahl-tinte. Eine Bestrahlungsmenge von mehr als 20 mRad ist nicht bevorzugt, um die Beschädigung von Trägern, insbesondere Papier und verschiedenen Kunststoffsorten, zu vermeiden. Bevorzugte Elektronenstrahl-Bestrahlungssysteme sind ein Scansystem, ein Vorhangstrahlssystem und ein Breitstrahlssystem. Eine geeignete Beschleunigungsspannung während der Elektronenstrahlbestrahlung liegt bei 100-300 kV. Der wichtigste Vorteil des Gebrauchs eines Elektronenstrahlbestrahlungssystems, im Vergleich zur Ultraviolettbestrahlung, ist, dass zum Drucken auf Verpackungsmaterialien härtbare Tinten ohne Initiator in Frage kommen. Deshalb können keine Probleme infolge der Extraktion des Initiators auftreten.

Die Herstellung injizierbarer Arzneimittel und intravenöser Lösungen verlangt einen hohen Sterilisierungsvertrauensgrad („*sterility assurance level*“, SAL). Auch in der Lebensmittelherstellung ist es wegen der Lebensmittelsicherheit oft notwendig, mikrobielles Leben zu beseitigen. Die bevorzugte Technik ist gewöhnlich eine Art von Wärmebehandlung, wahlweise in Kombination mit Chemikalien oder Bestrahlung.

Sterilisation bezieht sich auf irgendein Verfahren, das alle Formen mikrobiellen Lebens beseitigt oder abtötet, umfassend übertragbare Agenzien wie zum Beispiel Pilze, Bakterien, Viren und Sporenformen, die auf einer Oberfläche, in einer Flüssigkeit, in einem Arzneimittel oder in einer Zusammensetzung vorhanden sind.

In dem Tintenstrahldruckverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Wärmebehandlung bevorzugt eine nasse Hitzesterilisation. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit bei der Sterilisation beschleunigt die Durchdringung der Wärme erheblich im Vergleich zur Verwendung trockener Hitze. Ein weit verbreitetes

Verfahren zur Hitzesterilisation nutzt einen Autoklav mit auf 121-134 °C erhitztem Dampf. Im Allgemeinen ist eine Haltezeit von mindestens 15 Minuten bei 121 °C oder von 3 Minuten bei 134 °C erforderlich, um Sterilität zu erreichen. Die Feuchte der nassen Hitzesterilisation ist bevorzugt Wasserdampf, da andere Lösungsmittel ein Gesundheitsrisiko darstellen.

Ultrahoherhitzung („*Ultra-high temperature processing*“, UHT) ist die Sterilisation von Lebensmitteln durch sehr kurzzeitige Erhitzung, für ungefähr 1-2 Sekunden, auf eine 135 °C übersteigende Temperatur, der Temperatur, die zur Abtötung von Sporen in Milch nötig ist. Das bekannteste UHT-Produkt ist Milch, aber das Verfahren wird auch angewandt für Fruchtsäfte, Sahne, Sojamilch, Joghurt, Wein, Suppen und Eintöpfe.

Die oben angeführten Temperaturbedingungen ergeben, dass übliche UV-härtbare Tintenstrahlentinten von Substraten wie Polypropylen, das für IV-Beutel verwendet wird, abgewischt werden können, nachdem sie solch einer scharfen Wärmebehandlung unterzogen wurden.

Verpackungen und Substanzen

Die intravenöse Therapie ist die direkte Infusion flüssiger Substanzen in eine Vene und wird beispielsweise angewendet, um Elektrolyt-Ungleichgewichte zu korrigieren oder um Arzneimittel zuzuführen. Diese flüssigen Substanzen sind gewöhnlich in einem Polypropylenbeutel 11 enthalten, wie in Abbildung 1 gezeigt. Ein temporäres Etikett 13 ist während der Herstellung des IV-Beutels an einem Loch 12 befestigt, um jede Bewegung des Produkts und alle Schritte im Herstellungsverfahren zu verfolgen. Einer der Hauptgründe dafür, dass dies solch einen kritischen Punkt darstellt, betrifft Fälle, in denen Kontaminationen oder Störungen in der Produktion auftreten und ein Rückruf erforderlich ist. Eine ähnliche Nachverfolgbarkeit ist auch in der Lebensmittelverarbeitung notwendig, besonders bei der Fleischverarbeitung und der Frischwarenverarbeitung.

Der Begriff Nachverfolgbarkeit bezieht sich auf die Aufzeichnung durch Mittel wie zum Beispiel Barcodes und Identifikationsnummern für jede Produktbewegung und alle Schritte im Herstellungsverfahren.

Bei der herkömmlichen Produktion eines wie in Abbildung 1 dargestellten IV-Beutels wird das temporäre Etikett 13 nach der Wärmebehandlung entfernt und die korrespondierende Nummer oder der korrespondierende Barcode auf der temporären Etikett wird auf den IV-Beutel gedruckt. Abgesehen davon, dass das

Herstellungsverfahren komplizierter und teurer wird, können auch Fehler auftreten, wobei die Nummer auf dem Etikett auf den falschen IV-Beutel gedruckt wird. Durch Druck der Nachverfolgungsnummer 23 auf einen IV-Beutel 21 in einer sehr frühen Phase vor der Wärmebehandlung können Fehler minimiert und das Herstellungsverfahren vereinfacht werden. Auch kann das Loch 22, das verwendet wird, um den IV-Beutel an einen Ständer zu hängen, bei der Produktion nicht durch Anbringen und Entfernen des temporären Etiketts beschädigt werden.

In einer Ausführungsform wird der Tintenstrahldruck mit einer Substanz für menschlichen oder tierischen Verzehr oder Verabreichung durchgeführt, die bereits in der Verpackung vorhanden ist.

Die Art der Substanz ist nicht beschränkt. Es ist bevorzugt eine Flüssigkeit, ein Feststoff oder eine Mischung davon, kann aber auch ein Gas wie Luft, Sauerstoff oder CO₂ umfassen. Die Substanz kann von Menschen oder Tieren verzehrt werden, wie zum Beispiel Lebensmittel, aber sie kann Menschen oder Tieren auch verabreicht werden, beispielsweise durch intramuskuläre oder intravenöse Injektion aus medizinischen Gründen.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte haftet sehr gut an einer polymeren Oberfläche, wobei das Polymer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Polyolefin und einem Polyester besteht, und haftet besonders gut an einer polymeren Oberfläche, wobei das Polymer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren davon besteht, aber sie haftet auch sehr gut an weniger kritischen Substraten wie Polyvinylchloriden und Polyamiden. Die größte Verbesserung der Haftungsqualität, besonders nach Dampfsterilisation, wurde für eine polymere Oberfläche beobachtet, wobei das Polymer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren davon besteht.

Strahlungshärtbare Tintenstrahlntinten

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ist bevorzugt eine freiradikalisch härtbare Tintenstrahlntinte.

Eine strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte für das Tintenstrahldruckverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst einen polymerisierbaren oder polymeren Thioxanthon-Fotoinitiator. Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte umfasst weiterhin einen

acylphosphinoxidbasierten Polymerisations-Fotoinitiator. Der acylphosphinoxidbasierte Polymerisations-Fotoinitiator ist bevorzugt ein Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid-Fotoinitiator.

Intravenöse Beutel werden gewöhnlich aus transparentem Polyolefin hergestellt. Die für ein solches transparentes Verpackungsmaterial verwendete strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ist bevorzugt eine schwarze Tinte. Es wurde beobachtet, dass die Lesbarkeit von Text auf dem transparenten Verpackungsmaterial und die Scanbarkeit eines Barcodes verbessert wurden, wenn die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ein Schwarzpigment und ein Cyan-, Magenta-, und/oder Rotpigment umfasste.

Im Tintenstrahldruckverfahren umfasst die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ein Vinyletheracrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Tintenstrahldruckverfahrens umfasst die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte einen polymerisierbaren oder polymeren tertiären Amin-Coinitiator.

Die Oberflächenspannung der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte beträgt bevorzugt 20 bis 30 mN/m, besonders bevorzugt 22 bis 28 mN/m. Unter dem Gesichtspunkt der Bedruckbarkeit durch eine zweite strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte beträgt sie bevorzugt 20 mN/m oder mehr, und sie beträgt bevorzugt nicht mehr als 30 mN/m unter dem Gesichtspunkt der Benetzbarkeit.

Die Viskosität der Tintenstrahlntinte bei Ausstoßtemperatur beträgt bevorzugt weniger als 30 mPa.s, um eine gute Ausstoßfähigkeit aufzuweisen, und beträgt besonders bevorzugt weniger als 15 mPa.s, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 mPa.s bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} und einer Ausstoßtemperatur zwischen 10 und 70 °C.

Die Viskosität der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte ist kleiner als 30 mPa.s, bevorzugt kleiner als 28 mPa.s und besonders bevorzugt zwischen 1 und 25 mPa.s bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} .

(Meth)acrylierte Silikontenside

Tenside können normalerweise, abhängig von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, in kleinen Mengen von weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenstrahlntinte, eingesetzt werden. Dies gilt besonders für Tenside vom Silikontyp, da sie besonders wirksam bei der Herabsetzung der Oberflächenspannung einer Tintenstrahlntinte sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das (meth)acrylierte Silikontensid in einem Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 6 Gew.-% bis 18 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 8 Gew.-% bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte, eingesetzt. In einer Menge von weniger als 5 Gew.-% arbeitet das (meth)acrylierte Silikontensid nur als Tensid, das die gute Ausbreitung der Tintenstrahl-tinte sicherstellt, und verbessert nicht die Haftung. In einer Menge von 2,0 Gew.-% oder mehr wird die Haftung einer zweiten Tintenstrahl-tinte auf der ersten Tintenstrahl-tinte problematisch.

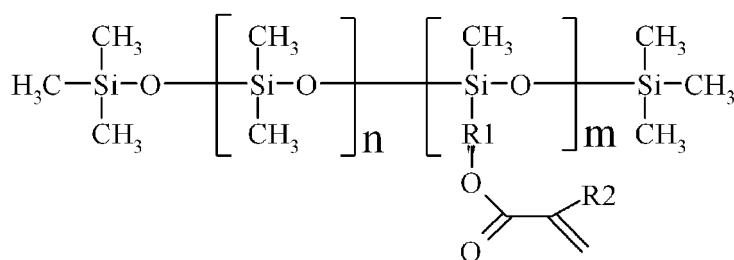
Es ist auch zwingend, dass das Silikontensid eine polymerisierbare Verbindung ausreichender Reaktivität ist. Deshalb ist das polymerisierbare Silikontensid ein (meth)acryliertes Silikontensid. Ganz besonders bevorzugt ist das (meth)acrylierte Silikontensid ein acryliertes Silikontensid, weil Acrylate reaktiver sind als Methacrylate.

Das (meth)acrylierte Silikontensid kann alkoxyliert, polyestermodifiziert, polyethermodifiziert, polyethermodifiziert und Hydroxyfunktionalität aufweisend, aminmodifiziert, epoxy-modifiziert sein und andere Modifikationen und Kombinationen davon aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das (meth)acrylierte Silikontensid ein polyethermodifiziertes (meth)acryliertes Silikontensid, besonders bevorzugt ein polyethermodifiziertes acryliertes Silikontensid.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das (meth)acrylierte Silikontensid ein polyethermodifiziertes acryliertes Polydimethylsiloxan oder ein polyestermodifiziertes acryliertes Polydimethylsiloxan.

Ein bevorzugtes (meth)acryliertes Silikontensid wird durch die Verbindung in Formel (I) abgebildet:



Formel (I),

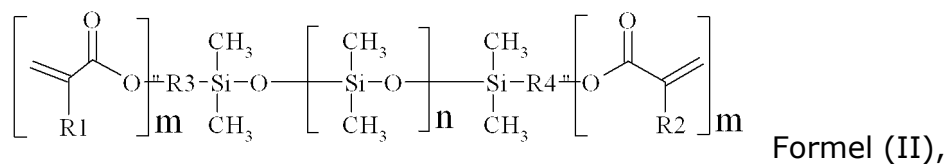
wobei

n und m ganze Zahlen darstellen, die unabhängig ausgewählt werden aus dem Bereich 3 bis 300,

R1 eine Alkylgruppe, eine Ethoxygruppe, eine Polyethoxygruppe, eine Propoxygruppe oder Polypropoxygruppe darstellt, und

R2 eine Methylgruppe oder Wasserstoff, besonders bevorzugt Wasserstoff darstellt. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R1 eine Propylgruppe dar.

Ein anderes bevorzugtes (meth)acryliertes Silikontensid wird durch die Verbindung in Formel (II) dargestellt:

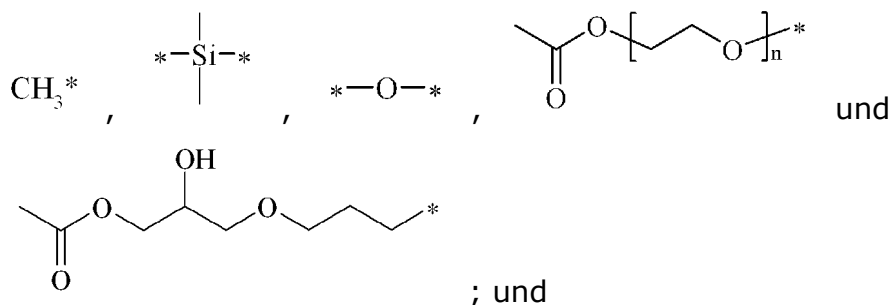


wobei

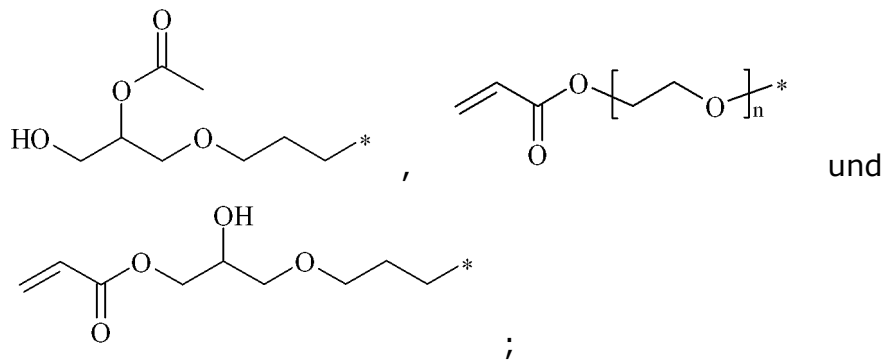
n und m ganze Zahlen darstellen, die unabhängig ausgewählt werden aus dem Bereich 3 bis 300,

R1 und R2 eine Methylgruppe oder Wasserstoff darstellen, besonders bevorzugt Wasserstoff, und R4 eine Alkylgruppe, eine Ethylenoxidgruppe, eine Polyethylenoxidgruppe, eine Propoxygruppe oder 2-Hydroxypropoxypropyl, oder eine Polypropylenoxidgruppe darstellt.

Ein anderes bevorzugtes acryliertes Silikontensid wird dargestellt durch eine Verbindung, umfassend eine Vielzahl von Gruppen, ausgewählt aus:



und mindestens eine Gruppe ausgewählt aus:



wobei das * anzeigt, wo zwei Gruppen kovalent gebunden sein können.

Der Gehalt der (meth)acrylierten Gruppe im (meth)acrylierten Silikontensid beträgt bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des (meth)acrylierten Silikontensids.

In einer Ausführungsform umfasst das (meth)acrylierte Silikontensid nur 1 oder 2 bis 10 (Meth)acrylatgruppen.

Das (meth)acrylierte Silikontensid kann eine oder mehrere fluorsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, umfasst bevorzugt aber keine Fluorgruppen.

Das Molekulargewicht des (meth)acrylierten Silikontensids ist bevorzugt nicht größer als 25.000, besonders bevorzugt nicht größer als 10.000 und ganz besonders bevorzugt nicht größer als 6.000.

Bevorzugte handelsübliche (meth)acrylierte Silikontenside sind u.a. Ebecryl™ 350, ein Silikondiacrylat von Cytec, die mit Polyether modifizierten acrylierten Polydimethylsiloxane BYK™ UV3500 und BYK™ UV3530, das mit Polyester modifizierte acrylierte Polydimethylsiloxan BYK™ UV3570, alle von BYK Chemie hergestellt, Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600 und Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711 von EVONIK, Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701, Silaplane™ TM0701T, alle von Chisso Corporation hergestellt, und DMS-R05, DMS-R11, DMS-R18, DMS-R22, DMS-R31, DMS-U21, DBE-U22, SIB1400, RMS-044, RMS-033, RMS-083, UMS-182, UMS-992, UCS-052, RTT-1011 und UTT-1012, alle von Gelest, Inc. hergestellt.

Das (meth)acrylierte Silikontensid weist bevorzugt eine Viskosität bei 25 °C von nicht mehr als 3.000 mPa.s, besonders bevorzugt von nicht mehr als 2.000 mPa.s und ganz besonders bevorzugt zwischen 100 und 1.000 mPa.s auf,

die alle bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ gemessen sind. Eine zu große Viskosität des (meth)acrylierten Silikontensids lässt die Viskosität der strahlungshärtbaren Tintenstrahlentinten auf eine Größe anwachsen, dass die Druckgeschwindigkeit verringert werden muss.

Andere Tenside

Zusätzlich zu dem (meth)acrylierten Silikontensid kann die strahlungshärtbare Tintenstrahlentinte mindestens eine andere Tensidart enthalten. Das Tensid kann anionisch, kationisch, nicht-ionisch oder zwitterionisch sein und wird in der Regel in einer Gesamtmenge von weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, besonders bevorzugt in einer Gesamtmenge von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, zugesetzt.

Geeignete Tenside umfassen u.a. fluorierte Tenside, Fettsäuresalze, Estersalze eines höheren Alkohols, Alkylbenzolsulfonatsalze, Sulfosuccinatestersalze und Phosphatestersalze eines höheren Alkohols (zum Beispiel Natriumdodecylbenzolsulfonat und Natriumdioctylsulfosuccinat), Ethylenoxid-Addukte eines höheren Alkohols, Ethylenoxid-Addukte eines Alkylphenols, Ethylenoxid-Addukte eines Polyolfettsäureesters und Acetylglycol und dessen Ethylenoxid-Addukte (zum Beispiel Polyoxyethylen-nonylphenylether, SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 und TG, erhältlich durch AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Als bevorzugte Tenside sind fluorierte Tenside (wie fluorierte Kohlenwasserstoffe) und Silikontenside zu nennen. Die Silikontenside sind bevorzugt Siloxane und können alkoxyliert sein, mit Polyether modifiziert sein, mit Polyether modifiziert sein und eine Hydroxyfunktion haben, mit Amin modifiziert sein, mit Epoxy modifiziert sein, mit einem anderen Stoff modifiziert sein und ferner durch eine Kombination der erwähnten Modifikationen modifiziert sein. Als Siloxane werden polymere Siloxane bevorzugt, zum Beispiel Polydimethylsiloxane.

Bevorzugte handelsübliche Tenside sind u.a. BYK™ 333 und BYK™ UV3510 von BYK Chemie.

Polymerisierbare Verbindungen

Die strahlungshärtbare Tintenstrahl­tinte für das Tintenstrahl­druck­verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst eine freiradikalisch polymerisierbare Verbindung. Eine Kombination von Monomeren, Oligomeren und/oder Präpolymeren kann auch verwendet werden, und sie können verschiedene Grade der Funktionalität aufweisen. Eine Mischung, umfassend Kombinationen von Monomeren, Oligomeren und/oder Präpolymeren mit Mono-, Di-, Tri- und höheren Funktionalitäten, kann verwendet werden. Die Viskosität der Tintenstrahl­­tinte kann durch Veränderung des Verhältnisses von Monomeren und Oligomeren eingestellt werden. Besonders bevorzugte Monomere und Oligomere sind die in [0106] bis [0115] der EP 1911814 A (AGFA) aufgelisteten.

Zum Erzielen hoher Druckgeschwindigkeiten werden niedrigviskose Monomere eingesetzt, sodass eine niedrige Viskosität der strahlungshärtbaren Tintenstrahl­­tinte erreicht wird. Ein gängiges niedrigviskoses Monomer ist Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat. Allerdings ist im industriellen Tintenstrahl­­druck auch eine hohe Zuverlässigkeit erforderlich, die die Eingliederung des Tintenstrahl­­druck­systems in eine Produktionslinie erlaubt.

Es wurde festgestellt, dass ein Gefäß mit Tetrahydrofurfurylacrylat, für 100 Stunden bei 40 °C gehalten, 40 % seines Gewichts verlor. Druckköpfe arbeiten oft bei Temperaturen von etwa 40 bis 45 °C. Eine starke Verdampfung von Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat von einer Druckkopfdüse während eines Bereitschaftsbetriebs des Tintenstrahl­­druckers führt zu einem unzulässigen Ansteigen der Viskosität der Tintenstrahl­­tinte in dem Druckkopf und in der Folge zu Ausstoßfehlern des Druckkopfes (*bad latency*, schädliche Latenz). In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die strahlungshärtbare Tintenstrahl­­tinte kein Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahl­­tinte verwendet bevorzugt niedrigviskose Monomere, die kleine Verdampfungsraten aufweisen. Zum Beispiel verliert 2-(2-Vinyloxyethoxy)ethylacrylat (VEEA), für 100 Stunden bei 40 °C gehalten, nur 8 % seines Gewichts.

In einer bevorzugten Ausführungsform verlieren die Monomere in der strahlungshärtbaren Tintenstrahl­­tinte, die eine Viskosität von weniger als 15 mPa.s bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ aufweisen, weniger als 15 % ihres Gewichts, wenn sie für 100 Stunden bei 40 °C in einem offenen kubischen Gefäß gehalten werden.

Ein anderer Vorteil von VEEA ist, dass es ein bifunktionelles Monomer ist, das zwei verschiedene polymerisierbare Gruppen aufweist, und zwar eine Acrylatgruppe und eine Ethergruppe. Dies erlaubt eine bessere Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit, wodurch die Menge an extrahierbaren und migrierfähigen Monomeren verringert wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ein Monomer, umfassend mindestens eine Acrylatgruppe und mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe ausgewählt aus der Gruppe, die aus Allylether, Allylester, Allylcarbonat, Vinylether, Vinylester, Vinylcarbonat, Fumarat und Maleat besteht. Geeignete Beispiele sind in der EP 2053101 A (AGFA) beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die polymerisierbare Zusammensetzung der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte im Wesentlichen aus: 25-100 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen A, die mindestens eine Acrylatgruppe und mindestens eine zweite ethylenisch ungesättigte polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus einer Vinylethergruppe, einer Allylethergruppe und einer Allylestergruppe besteht, b) 0-55 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen B, ausgewählt aus der Gruppe, die aus monofunktionellen Acrylaten und bifunktionellen Acrylaten besteht, und c) 0-55 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen C, ausgewählt aus der Gruppe, die aus trifunktionellen Acrylaten, tetrafunktionellen Acrylaten, pentafunktionellen Acrylaten und hexafunktionellen Acrylaten besteht, mit der Maßgabe, dass, wenn der Gewichtsanteil der Verbindung B > 24 Gew.-% beträgt, der Gewichtsanteil der Verbindung C > 1 Gew.% ist, und wobei alle Gewichtsprozentage von A, B und C auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Zusammensetzung bezogen sind, und unter der Maßgabe, dass mindestens eine polymerisierbare Verbindung B oder C in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorhanden ist, wenn die freiradikalisch härtbare Tintenstrahlntinte keinen Initiator enthält.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte umfasst ein Vinyletheracrylat. Eine bevorzugte Gruppe von Monomeren und Oligomeren sind Vinyletheracrylate wie zum Beispiel die, die in der EP 0997508 A (AGFA) beschrieben sind. Besonders bevorzugte Monomere sind 2-(2-Vinyloxyethoxy)ethyl(meth)acrylate, ganz besonders bevorzugt ist das Monomer 2-(2-Vinyloxyethoxy)ethylacrylat.

Die in strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinten verwendeten Monomere und Oligomere sind bevorzugt gereinigte Verbindungen, die keine oder fast keine

Verunreinigungen aufweisen, besonders bevorzugt keine karzinogenen, mutagenen oder reprotoxischen Verunreinigungen. Die Verunreinigungen sind üblicherweise Derivate, die bei der Synthese der polymerisierbaren Verbindungen erhalten werden. Manchmal allerdings können einige Verbindungen in harmlosen Mengen absichtlich zu reinen polymerisierbaren Verbindungen zugegeben werden, zum Beispiel Polymerisationsinhibitoren und Stabilisatoren.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte enthält bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% polymerisierbare Verbindungen, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% polymerisierbare Verbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte.

Fotoinitiatoren und Cointiatoren

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte enthält einen Initiator. Der Initiator initiiert typischerweise die Polymerisationsreaktion. Der Initiator ist ein Fotoinitiator. Der Fotoinitiator benötigt weniger Energie zur Aktivierung als die Monomere, Oligomere und/oder Präpolymere, um ein Polymer zu bilden.

Der Fotoinitiator in der härtbaren Tintenstrahlntinte ist ein freiradikalischer Initiator, insbesondere ein Initiator des Norrish Typs I oder ein Initiator des Norrish Typs II. Ein freiradikalischer Fotoinitiator ist eine chemische Verbindung, die bei Belichtung mit aktinischer Strahlung ein freies Radikal, das wiederum die Polymerisation der Monomere und Oligomere initiiert, bildet. Ein Initiator des Norrish Typs I ist ein Initiator, der sich nach Anregung spaltet und dabei sofort das Initiatorradikal bildet. Beim Initiator des Norrish Typs II handelt es sich um einen Fotoinitiator, der mit aktinischer Strahlung angeregt wird und durch Abstraktion von Wasserstoff aus einer zweiten Verbindung, die das eigentliche initiierende freie Radikal bilden wird, freie Radikale bildet. Diese zweite Verbindung wird als Polymerisationssynergist oder Cointiator bezeichnet. In der vorliegenden Erfindung können sowohl Fotoinitiatoren des Typs I als Fotoinitiatoren des Typs II zum Einsatz kommen, einzeln oder kombiniert.

Geeignete Fotoinitiatoren werden von J.V. CRIVELLO et al. beschrieben in "VOLUME III : Photoinitiators for Free Radical Cationic", 2. Ausgabe, herausgegeben von BRADLEY, G., London, Großbritannien, John Wiley and Sons Ltd, 1998, S. 287–294.

Spezifische Beispiele für Fotoinitiatoren sind u.a., ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, folgende Verbindungen oder Kombinationen der

Verbindungen : Benzophenon und substituierte Benzophenone, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Thioxanthone, wie Isopropylthioxanthon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-(4-morpholinphenyl)-butan-1-on, Benzildimethylketal, Bis-(2,6-dimethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholinpropan-1-on, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on oder 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluoron.

Geeignete handelsübliche Fotoinitiatoren sind u.a. Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 und Darocur™ ITX, erhältlich durch CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin™ TPO, erhältlich durch BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 und Esacure™ EDB, erhältlich durch LAMBERTI, H-Nu™ 470 und H-Nu™ 470X, erhältlich durch SPECTRA GROUP Ltd.

Im Falle einer strahlungshärtbaren Tintenstrahl- oder Tintenstrahl-Druck-Tinte mit geringer Migration ist der Fotoinitiator bevorzugt ein sogenannter Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion. Ein Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion ist ein Fotoinitiator, der eine viel geringere Mobilität in einer gehärteten Schicht der Tinte aufweist als ein monofunktionaler Fotoinitiator wie Benzophenon. Zur Verringerung der Mobilität des Fotoinitiators kommen verschiedene Methoden in Frage. Eine Methode besteht darin, das Molekulargewicht des Fotoinitiators zu erhöhen, um die Diffusionsgeschwindigkeit zu senken, wie das zum Beispiel bei polymeren Fotoinitiatoren der Fall ist. Eine andere Methode besteht darin, die Reaktivität des Fotoinitiators zu steigern, um dessen Einbau in das Polymerisationsnetzwerk zu ermöglichen, wie das zum Beispiel bei multifunktionalen Fotoinitiatoren (mit 2, 3 oder mehr fotoinitiierenden Gruppen) und polymerisierbaren Fotoinitiatoren der Fall ist.

Der Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion wird vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus nicht-polymeren multifunktionalen Fotoinitiatoren, oligomeren oder polymeren Fotoinitiatoren und polymerisierbaren Fotoinitiatoren gewählt. Nicht-polymere di- oder multifunktionelle Fotoinitiatoren weisen ein Molekulargewicht zwischen 300 und 900 Dalton auf. Nicht-polymerisierbare monofunktionelle Fotoinitiatoren mit einem innerhalb dieses Bereichs fallenden Molekulargewicht sind keine Fotoinitiatoren mit gehinderter Diffusion. Ganz

besonders bevorzugt ist der Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion ein polymerisierbarer Initiator oder ein polymerer Fotoinitiator.

Ein bevorzugter Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion enthält eine oder mehrere fotoinitiierende funktionelle Gruppen, die von einem Fotoinitiator des Typs Norrish I aus der Gruppe bestehend aus Benzoinethern, Benzilketalen, α,α -Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxyalkylphenonen, α -Aminalkylphenonen, Acylphosphinoxiden, Acylphosphinsulfiden, α -Haloketonen, α -Halosulfonen und Phenylglyoxalaten abgeleitet sind.

Ein bevorzugter Fotoinitiator mit gehinderter Diffusion enthält eine oder mehrere fotoinitiierende funktionelle Gruppen, die von einem Fotoinitiator des Typs Norrish II aus der Gruppe bestehend aus Benzophenonen, Thioxanthonen, 1,2-Diketonen und Anthrachinonen abgeleitet sind.

Geeignete Fotoinitiatoren mit gehinderter Diffusion werden ebenfalls beschrieben in EP 2065362 A (AGFA), in den Paragraphen [0074] und [0075] für difunktionelle und multifunktionelle Fotoinitiatoren, in den Paragraphen [0077] bis [0080] für polymere Fotoinitiatoren und in den Paragraphen [0081] bis [0083] für polymerisierbare Fotoinitiatoren.

Weitere bevorzugte polymerisierbare Fotoinitiatoren werden in EP 2161264 A (AGFA) beschrieben. Die Menge des Fotoinitiators liegt vorzugsweise zwischen 0 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Tinte.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte umfasst einen polymerisierbaren oder polymeren Thioxanthon-Fotoinitiator und einen acylphosphinoxidbasierten Polymerisations-Fotoinitiator, besonders bevorzugt einen Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid-Fotoinitiator.

Fotoinitiatoren wie der Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid-Fotoinitiator sind monofunktionell, sind aber gemäß der Schweizer Verordnung SR 817.023.21 über Gegenstände und Materialien wegen ihres sehr geringen Giftigkeitsgrades zugelassen.

Um die Lichtempfindlichkeit weiter zu erhöhen, kann die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte zusätzlich Coinitiatoren enthalten. Geeignete Beispiele von Coinitiatoren können in drei Gruppen kategorisiert werden: 1) tertiäre aliphatische Amine wie zum Beispiel Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin und N-Methylmorpholin, (2) aromatische Amine wie zum Beispiel Amylparadimethylaminobenzoat, 2-n-

Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, und 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat, und (3) (meth)acrylierte Amine wie zum Beispiel Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate (z.B., Diethylaminoethylacrylat) oder N-Morpholinoalkyl(meth)acrylate (z.B., N-Morpholinoethylacrylat).

Die bevorzugten Coinitiatoren sind Aminbenzoate.

Wenn die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte einen oder mehrere Coinitiatoren umfasst, sind diese Coinitiatoren aus Sicherheitsgründen bevorzugt Coinitiatoren mit gehinderter Diffusion.

Ein Coinitiator mit gehinderter Diffusion wird vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus nicht-polymeren di- und multifunktionellen Coinitiatoren, oligomeren oder polymeren Coinitiatoren und polymerisierbaren Coinitiatoren gewählt. Besonders bevorzugt wird der Coinitiator mit gehinderter Diffusion aus der Gruppe bestehend aus polymeren Coinitiatoren und polymerisierbaren Coinitiatoren gewählt. Ganz besonders bevorzugt ist der Coinitiator mit gehinderter Diffusion ein polymerisierbarer Coinitiator, der mindestens eine (Meth)acrylatgruppe aufweist, besonders bevorzugt mindestens eine Acrylatgruppe aufweisend.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte umfasst bevorzugt einen polymerisierbaren oder polymeren tertiären Amin-Coinitiator.

Bevorzugte Coinitiatoren mit gehinderter Diffusion sind die polymerisierbaren Coinitiatoren, die in der EP 2053101 A (AGFA) in den Paragraphen [0088] und [0097] beschrieben werden.

Bevorzugte Coinitiatoren mit gehinderter Diffusion umfassen polymere Coinitiatoren, die eine dendritische polymere Struktur aufweisen, besonders bevorzugt eine hyperverzweigte polymere Struktur. Bevorzugte hyperverzweigte polymere Coinitiatoren werden in US 2006014848 A (AGFA) beschrieben.

Die Menge Coinitiator mit gehinderter Diffusion in der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenstrahlntinte.

Polymerisationshemmer

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte kann einen Polymerisationshemmer enthalten. Geeignete Polymerisationshemmer sind u.a.

Antioxidantien des Phenol-Typs, HALS-Verbindungen (Hindered Amine Light Stabilizers), Antioxidantien des Phosphor-Typs, Hydrochinonmonomethylether, der üblicherweise in (Meth)acrylatmonomeren verwendet wird, sowie Hydrochinon, t-Butylpyrocatechin und Pyrogallol.

Geeignete, im Handel erhältliche Hemmer sind zum Beispiel Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM und Sumilizer™ GS, die alle drei von Sumitomo Chemical Co. Ltd. hergestellt werden, Genorad™ 16, Genorad™ 18 und Genorad™ 20 von Rahn AG, Irgastab™ UV10 und Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 und CGS20 von Ciba Specialty Chemicals, das Floorstab™ UV Sortiment (UV-1, UV-2, UV-5 und UV-8) von Kromachem Ltd und das Additol™ S Sortiment (S100, S110, S120 und S130) von Cytec Surface Specialties.

Dadurch, dass eine zu große Menge dieser Polymerisationshemmer eine Verringerung der Härtungsgeschwindigkeit der Tinte bewirken kann, wird die Menge, mit der man Polymerisation zu verhindern vermag, vorzugsweise im Voraus, d.h. vor dem Vermischen, bestimmt. Die Menge Polymerisationshemmer liegt vorzugsweise unter 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der (Tintenstrahl)tinte.

Farbmittel

Die strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinte kann eine klare strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinte sein, umfasst aber bevorzugt mindestens ein Farbmittel. Das Farbmittel ist bevorzugt ein Farbstoff oder ein Pigment, ganz besonders bevorzugt ein Pigment.

Die Pigmente können schwarz, weiß, cyan, magenta, gelb, rot, orange, violett, blau, grün, braun, Gemische derselben oder ähnliche Pigmente sein. Ein Farbpigment kann aus der von HERBST, Willy, et al. in "Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications", 3. Ausgabe, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769, erwähnten Liste gewählt werden.

Bevorzugte Pigmente sind beschrieben in den Paragraphen [0128] bis [0138] der Schrift WO 2008/074548 (AGFA).

Bevorzugte Pigmente sind u.a., als Rotpigmente und Magentapigmente : Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 43, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 48:5, 49:1, 53:1, 57:1, 57:2, 58:4, 63:1, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257, Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, Pigment Orange 13, 16,

20, 36, als Blaupigmente oder cyanogene Pigmente : Pigment Blue 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, als Grünpigmente : Pigment Green 7, 26, 36, 50, als Gelbpigmente : Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 137, 138, 139, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193, als Schwarzpigmente : Pigment Black 7, 28, 26, und als Weißpigmente : Pigment White 6, 18 und 21.

Es können ebenfalls Mischkristalle verwendet werden. Auf Mischkristalle wird ebenfalls als feste Lösungen verwiesen. So zum Beispiel werden sich unterschiedliche Chinacridone unter spezifischen Bedingungen miteinander vermischen und dabei feste Lösungen bilden, die ziemlich unterschiedlich zu sowohl den beiden physikalischen Gemischen der Verbindungen als zu den Verbindungen selbst sind. In einer festen Lösung gelangen die Moleküle der Komponenten in das gleiche Kristallgitter, im Allgemeinen, allerdings nicht immer, in das Kristallgitter einer der Komponenten. Das Röntgenbeugungsdiagramm des so erhaltenen kristallinen Feststoffes ist kennzeichnend für den Feststoff und deutlich unterschiedlich zum Röntgenbeugungsdiagramm eines physikalischen Gemisches aus denselben Komponenten im selben Verhältnis. In solchen physikalischen Gemischen können die Röntgenbeugungsdiagramme jeder einzelnen Komponente voneinander unterschieden werden. Das Verschwinden vieler dieser Linien ist eines der Kriterien der Bildung fester Lösungen. Ein im Handel erhältliches Beispiel ist Cinquasia™ Magenta RT-355-D von Ciba Specialty Chemicals.

Gemische aus Pigmenten kommen ebenfalls in Frage. So zum Beispiel enthält die strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinte ein Schwarzpigment und mindestens ein Pigment aus der Gruppe bestehend aus einem Blaupigment, einem Cyanpigment, einem Magentapigment und einem Rotpigment. Man hat gefunden, dass eine solche schwarze Tintenstrahl-tinte eine bessere Lesbarkeit und Scanfähigkeit auf einem transparenten Polypropylen-Infusionsbeutel ergibt.

Die Teilchengröße der Pigmentteilchen in Tintenstrahl-tinten soll genügend klein sein, um ein ungehindertes Durchfließen der Tinte durch die Tintenstrahl-druckvorrichtung, insbesondere in den Spritzdüsen, zu erlauben. Auch zur Erzielung einer maximalen Farbstärke und zur Verzögerung von Sedimentierung ist es wünschenswert, kleine Teilchen zu verwenden.

Die zahlenmittlere Teilchengröße der Pigmentteilchen liegt vorzugsweise zwischen 0,050 und 1 μm , besonders bevorzugt zwischen 0,070 und 0,300 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,080 und 0,200 μm . Ganz besonders

bevorzugt wird eine zahlenmittlere Teilchengröße von höchstens 0,150 µm. Eine zahlenmittlere Teilchengröße unter 0,050 µm ist deshalb vielmehr zu vermeiden, weil damit eine geringere Lichtbeständigkeit einhergeht, aber vor allem auch weil winzige Pigmentteilchen oder einzelne Pigmentmoleküle dieser Teilchen noch immer in der Lage sind, in Lebensmittelverpackungs-Applikationen zu migrieren. Für die Messung der mittleren Teilchengröße von Pigmentteilchen wird ein nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung arbeitendes Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus-Gerät verwendet. Die Tinte wird mit Ethylacetat auf eine Pigmentkonzentration von 0,002 Gew.-% verdünnt. Die Messeinstellungen des BI90plus : 5 Messzyklen bei einer Temperatur von 23°C, einem Winkel von 90°, einer Wellenlänge von 635 nm und einer grafischen Korrekturfunktion.

Bei ein weißes Pigment enthaltenden Tintenstrahl tinten jedoch liegt die zahlenmittlere Teilchengröße des weißen Pigments vorzugsweise zwischen 50 und 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 150 und 400 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 200 und 350 nm. Im Falle eines mittleren Durchmessers unter 50 nm kann kein ausreichendes Deckungsvermögen erreicht werden, bei einem mittleren Durchmesser von mehr als 500 nm hingegen verschlechtern sich die Beständigkeit während der Lagerung der Tinte und die Ausstoßqualität der Tinte. Zur Bestimmung der zahlenmittleren Teilchengröße wird am besten die Photonenkorrelationsspektroskopie herangezogen, wobei mittels eines 4mW-HeNe-Lasers bei einer Wellenlänge von 633 nm eine verdünnte Probe der pigmenthaltigen Tintenstrahl tinte bestrahlt wird. Als geeigneter Teilchengrößenanalysator ("particle size analyzer") wird ein MalvernTM Nano-S der Firma Goffin-Meyvis verwendet. Zur Herstellung einer Probe kann zum Beispiel ein Tintentropfen in eine 1,5 ml Ethylacetat enthaltende Küvette zugegeben werden, wonach beide Stoffe solange in der Küvette zu vermischen sind, bis eine homogene Probe erhalten wird. Die gemessene Teilchengröße ist der Mittelwert von 3 aufeinanderfolgenden Messungen, die jeweils 6 Zyklen von 20 Sekunden umfassen.

Geeignete weiße Pigmente sind in Tabelle 2 im Paragraphen [0116] der Schrift WO 2008/074548 (AGFA) aufgelistet. Das weiße Pigment ist bevorzugt ein Pigment mit einem Brechungsindex von mehr als 1,60. Die weißen Pigmente können einzeln oder kombiniert verwendet werden. Als Pigment mit einem Brechungsindex von mehr als 1,60 wird Titandioxid bevorzugt. Bevorzugte Titandioxidpigmente sind in den Paragraphen [0117] und [0118] der Schrift WO 2008/074548 (AGFA) aufgelistet.

Die Menge der Pigmente liegt bevorzugt zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentdispersion. Bei weißen Pigmentdispersionen liegt die Menge weißen Pigments vorzugsweise zwischen 3 Gew.-% und 40% Gew.-%, bezogen auf die Pigmentdispersion, besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%. Bei einer Menge unter 3 Gew.-% kann kein ausreichendes Deckungsvermögen erreicht werden und sind in der Regel eine sehr schwache Beständigkeit während der Lagerung und Ausstoßqualität zu beobachten.

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte kann Teil eines Tintenstrahlntintensatzes sein. Der Tintenstrahlntintensatz umfasst vorzugsweise mindestens eine gelbe härtbare Tinte (Y), mindestens eine härtbare Cyantinte (C) und mindestens eine härtbare Magentatinte (M) und vorzugsweise ebenfalls mindestens eine schwarze härtbare Tinte (K). Der Satz härtbarer CMYK-Tinten kann ebenfalls um zusätzliche Tinten wie rot, grün, blau und/oder orange erweitert werden, um die Farbpalette (Gamut) des Bildes noch mehr zu erweitern. Der Satz von CMYK-Tinten kann ebenfalls um die Kombination von "full density"- und "light density"-Tintenstrahlntinten erweitert werden. Durch Verwendung einer Kombination aus dunkelfarbigen und hellfarbigen Farbtinten und/oder Schwarztinten und Grautinten wird die Bildqualität durch Verringerung der Körnigkeit verbessert.

Polymere Dispergiermittel

Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte enthält bevorzugt ein Dispergiermittel, besonders bevorzugt ein polymeres Dispergiermittel, zum Dispergieren des Pigments. Die pigmenthaltige strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte kann einen Dispersionssynergisten enthalten, um die Dispersionsqualität und Dispersionsstabilität der Tinte zu verbessern. Es kann eine Mischung von Dispersionssynergisten verwendet werden, um die Dispersionsstabilität weiter zu verbessern.

Geeignete polymere Dispergiermittel sind Copolymere aus zwei Monomeren, allerdings können sie ebenfalls aus drei, vier, fünf oder sogar mehr Monomeren aufgebaut sein. Die Eigenschaften polymerer Dispergiermittel werden durch die Art der Monomere und die Verteilung der Monomere im

Polymer bestimmt. Copolymere Dispergiermittel haben bevorzugt die folgenden Polymerzusammensetzungen :

- statistisch polymerisierte Monomere (zum Beispiel Monomere A und B, die zu ABBAABAB polymerisiert sind),
- abwechselnd polymerisierte Monomere (zum Beispiel Monomere A und B, die zu ABABABAB polymerisiert sind),
- gradientenweise (kegelförmig) polymerisierte Monomere (zum Beispiel Monomere A und B, die zu AAABAABBABBB polymerisiert sind),
- Blockcopolymere (zum Beispiel Monomere A und B, die zu AAAAABBBBBB polymerisiert sind), wobei die Blocklänge jedes Blocks (2, 3, 4, 5 oder sogar mehr) wichtig ist für das Dispersionsvermögen des polymeren Dispergiermittels,
- Pfropfcopolymere (Pfropfcopolymere sind aus einer polymeren Hauptkette mit an die Hauptkette gebundenen Seitenketten aufgebaut), und
- Mischformen dieser Polymere, zum Beispiel blockartige Gradientencopolymere.

Geeignete polymere Dispergiermittel sind im Kapitel "Dispergiermittel", im Besonderen in den Paragraphen [0064] bis [0070] und [0074] bis [0077], der EP 1911814 A (AGFA) aufgelistet.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n des polymeren Dispergiermittels liegt vorzugsweise zwischen 500 und 30.000, besonders bevorzugt zwischen 1.500 und 10.000.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w des polymeren Dispergiermittels liegt vorzugsweise unter 100.000, besonders bevorzugt unter 50.000, ganz besonders bevorzugt unter 30.000.

Die Polymerdispersität PD des polymeren Dispergiermittels liegt bevorzugt unter 2, besonders bevorzugt unter 1,75 und ganz besonders bevorzugt unter 1,5.

Im Handel erhältliche Beispiele für polymere Dispergiermittel sind :

- DISPERBYK™-Dispergiermittel, erhältlich von BYK CHEMIE GMBH,
- SOLSPERSE™-Dispergiermittel, erhältlich von NOVEON,
- TEGO™ DISPERS™-Dispergiermittel, erhältlich von EVONIK,
- EDAPLAN™-Dispergiermittel, erhältlich von MÜNZING CHEMIE,
- ETHACRYL™-Dispergiermittel, erhältlich von LYONDELL,

- GANEX™-Dispergiermittel, erhältlich von ISP,
- DISPEX™- und EFKA™-Dispergiermittel, erhältlich von CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- DISPONER™-Dispergiermittel, erhältlich von DEUCHEM, und
- JONCRYL™-Dispergiermittel, erhältlich von JOHNSON POLYMER.

Besonders bevorzugte polymere Dispergiermittel sind u.a. die Solperse™-Dispergiermittel von NOVEON, die Efka™-Dispergiermittel von CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC und die Disperbyk™-Dispergiermittel von BYK CHEMIE GMBH. Besonders bevorzugte polymere Dispergiermittel sind Solperse™ 32000, 35000 und 39000 von NOVEON. Die Menge des polymeren Dispergiermittels liegt bevorzugt zwischen 2 und 600 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 200 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Pigments.

Herstellung von Tintenstrahl-tinten

Pigmentdispersionen können durch Ausfällung oder Vermahlen des Pigments im Dispersionsmedium in Gegenwart des Dispergiermittels hergestellt werden.

Mischvorrichtungen können einen Druckmischer, einen offenen Mischer, einen Planetenmischer, einen Dissolver und einen Dalton-Universal-mischer umfassen. Geeignete Mahl- und Dispergiervorrichtungen sind eine Kugelmühle, eine Rührwerkskugelmühle, eine Kolloidmühle, eine schnelllaufende Dispergiermaschine, ein Doppelwalzenstuhl, eine Perlmühle, ein Klimaschrank für Farben und Dreiwalzenstühle. Die Dispersionen können auch unter Verwendung von Ultraschallenergie hergestellt werden.

Sehr verschiedene Typen von Materialien kommen als Mahlkörper in Frage, wie zum Beispiel Gläser, Keramik, Metalle und Kunststoffe. In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Mahlkörper Teilchen umfassen, bevorzugt im Wesentlichen kugelförmige Teilchen, z.B. Kügelchen, die hauptsächlich aus einem polymeren Harz oder aus mit Yttrium stabilisierten Zirkoniumkügelchen bestehen.

In dem Verfahren der Mischung, der Mahlung und der Dispergierung wird jedes Verfahren unter Kühlung durchgeführt, um die Entstehung von Wärme zu

vermeiden, und so weit wie möglich unter Lichtverhältnissen, bei denen aktinische Strahlung im Wesentlichen ausgeschlossen wird.

Die Pigmentdispersion kann mehr als ein Pigment enthalten und die Pigmentdispersion oder Tinte kann unter Verwendung verschiedener Dispersionen für jedes Pigment hergestellt werden, oder es können wahlweise verschiedene Pigmente gemischt und bei der Herstellung der Dispersion zusammen vermahlen werden.

Das Dispergierverfahren kann als kontinuierliches, Batch- oder Semi-Batch-Verfahren ausgeführt werden.

Die bevorzugten Mengen und Verhältnisse der Bestandteile des Mahlguts können sehr unterschiedlich sein in Abhängigkeit von den spezifischen Materialien und den beabsichtigten Anwendungen. Der Inhalt der Mahlmischung umfasst das Mahlgut und die Mahlkörper. Das Mahlgut umfasst Pigment, polymeres Dispergiermittel und einen flüssigen Träger. Im Falle von Tintenstrahl tinten ist das Pigment üblicherweise zu 1 bis 50 Gew.-% im Mahlgut enthalten, wobei das Gewicht der Mahlkörper ausgeschlossen ist. Das Gewichtsverhältnis von Pigment zu polymerem Dispergiermittel beträgt 20:1 bis 1:2.

Die Mahlzeit kann sehr unterschiedlich sein und ist abhängig vom Pigment, den ausgewählten mechanischen Mitteln und dem Verweilzeitverhalten, der anfänglichen und gewünschten Teilchengröße usw. In der vorliegenden Erfindung können Pigmentdispersionen mit durchschnittlichen Teilchengrößen von weniger als 100 nm hergestellt werden.

Nach Beendigung der Mahlung werden die Mahlkörper vom gemahlten teilchenförmigen Produkt (entweder in trockener oder flüssiger dispergierter Form) unter Verwendung üblicher Trenntechniken abgetrennt, zum Beispiel durch Filtration, Siebung durch ein Maschensieb und dergleichen. Das Sieb ist häufig in die Mühle eingebaut, z.B. im Falle der Perlmühle. Das gemahlene Pigmentkonzentrat wird von den Mahlkörpern bevorzugt durch Filtration abgetrennt.

Im Allgemeinen ist es wünschenswert, Tintenstrahl tinten in der Form eines konzentrierten Mahlguts herzustellen, das zur Verwendung im Tintenstrahl drucksystem nachfolgend auf die passende Konzentration verdünnt wird. Diese Technik erlaubt die Herstellung größerer Mengen pigmentierter Tinten mit der Ausrüstung. Die Tintenstrahl tinte wird durch Verdünnung auf die

gewünschte Viskosität, Oberflächenspannung, Farbe, Farbton, Sättigungsdichte und Druckflächenbedeckung für die jeweilige Anwendung eingestellt.

Beispiele

Materialien

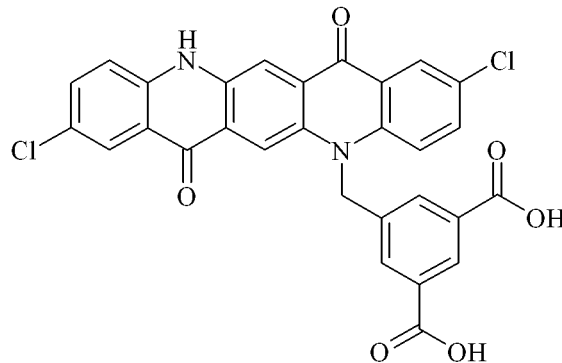
Alle in den nachstehenden Beispielen verwendeten Materialien sind problemlos erhältlich von bekannten Unternehmen wie Aldrich Chemical Co. (Belgien) und Acros (Belgien), wenn nichts anders vermerkt ist. Das verwendete Wasser war entionisiertes Wasser.

Special Black™ 550 ist ein Rußpigment erhältlich von EVONIK (DEGUSSA).

Sun Fast™ Blue 15:4 ist ein C.I. Pigment Blue 15:4 Pigment von SUN CHEMICAL.

Cromophthal™ Jet Magenta 2BC ist ein 10/90 Mischkristall aus C.I. Pigment Red 202 und C.I. Pigment Violet 19 von CIBA.

QAD ist der Dispersionssynergist nach Formel (A):



Formel (A),

und wurde auf dieselbe Weise hergestellt wie der Synergist QAD-3 im Beispiel 1 der WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS).

DB162 ist eine Abkürzung, die für das polymere Dispergiermittel Disperbyk™ 162 verwendet wird, das erhältlich ist von der BYK CHEMIE GMBH, wovon das Lösungsmittelgemisch von 2-Methoxy-1-methylethylacetat, Xylol und n-Butylacetat entfernt wurde.

IC819 ist ein Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid-Fotoinitiator, der als Irgacure™ 819 von BASF erhältlich ist.

STAB UV10 ist 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxysäure, erhältlich als Irgastab™ UV 10 von BASF.

Omnipol™ TX ist der Diester von Carboxymethoxythioxanthon und Polytetramethylenglycol 250, mit einer mittleren Molekülmasse von 790 und erhältlich von IGM Resins, Waalwijk, NL.

Thioxantosol ist eine 25 gew.-%ige Lösung von gereinigtem Omnipol™ TX in VEEA. Omnipol™ TX wurde gereinigt und in VEEA gelöst, um niedrige Gehalte von Thioxanthon und Katalysator im Endprodukt sicherzustellen. Die Reinigung schloss eine Flüssigextraktion unter Verwendung von Omnipol™ TX ein, das zunächst in Ethylacetat gelöst wurde und dann mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser in Kontakt gebracht wurde. Der Reinigungsschritt wurde durchgeführt, indem eine Extraktion zwischen den beiden Phasen bei 55 °C für etwa 1 Stunde ermöglicht wurde, und endete in einer Phasentrennung, die nach 30 Minuten einsetzte. Die wässrige Phase wurde nach der Trennung entfernt. Dieses Verfahren wurde zweimal durchgeführt. Schließlich wird das Ethylacetat von der Lösung abdestilliert und das zurückbleibende gereinigte Omnipol™ TX in VEEA in einer Konzentration von 22,5 Gew.-% gelöst.

Genorad™ 16 ist ein Polymerisationsinhibitor der RAHN AG.

Cupferron™ AL ist Aluminium-N-Nitrosophenylhydroxylamin von WAKO CHEMICALS LTD.

SPEEDCURE™ 7040 ist ein polymeres 4-Dimethylbenzoesäure-Derivat, das von Lambson geliefert wird.

VEEA ist 2-(Vinylethoxy)ethylacrylat, lieferbar von NIPPON SHOKUBAI, Japan.

DPGDA ist Dipropylenglycoldiacrylat von SARTOMER.

Tego™ Rad 2100 ist ein acryliertes Tensid auf Basis von Polydimethylsiloxan-glycidolsiloxan, erhältlich von EVONIK.

BYK™ 333 ist ein polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan der BYK Chemie GmbH.

BYK™ UV3500 ist ein Tensid auf Basis von polyethermodifiziertem Polydimethylsiloxan, lieferbar von der BYK Chemie GmbH.

BYK™ UV3510 ist ein Tensid auf Basis von polyethermodifiziertem Polydimethylsiloxan, lieferbar von der BYK Chemie GmbH.

Rokracure™ VP4889 ist ein Haftvermittler auf Basis von modifiziertem Polyurethanharz, lieferbar von Robert Kraemer GmbH.

Rokracure™ 4864 ist ein Haftvermittler auf Basis von modifiziertem Polyurethanharz, lieferbar von Robert Kraemer GmbH.

Ebecryl™ Leo 10553 ist ein aminmodifiziertes Polyetheracrylat, das als Haftvermittler beworben wird und von CYTEC erhältlich ist.

SR455LM ist ein hochreines alkoxyliertes trifunktionelles Acrylat von SARTOMER.

SR415 ist ein ethoxyliertes Trimethyloltriacrylat, das als Haftvermittler beworben wird und als Sartomer™ SR415 von SARTOMER lieferbar ist.

M286 ist ein Polyethylenglycoldiacrylat, das als Haftvermittler beworben wird und als Miramer™ M286 von MIWON lieferbar ist.

Rokracure™ 6000 ist eine 75 %-ige Lösung eines Haftvermittlers auf Basis von modifiziertem Polyurethanharz in HDDA, lieferbar von Robert Kraemer GmbH.

CN UVP210 ist ein niedrigviskoser Haftvermittler auf Basis von Polyesteracrylat, erhältlich von SARTOMER.

Ebecryl™ 113 ist ein aliphatisches Monoacrylat, das als Haftvermittler beworben wird und von CYTEC erhältlich ist.

PP-1 ist ein gewelltes Polypropylensubstrat, verfügbar als Biprint™ 650 gr – 3,5 mm von Antalis.

PP-2 ist ein 1 mm dickes opakes Polypropylensubstrat von Vink NV.

APET ist ein Polyethylenterephthalat-Substrat, erhältlich als Veralite™ 100 von I.P.B NV (Belgien).

Messmethoden

1. Oberflächenspannung

Die statische Oberflächenspannung der strahlungshärtbaren Tintenstrahl-tinte wurde mit einem KRÜSS-Tensiometer K9 der KRÜSS GmbH, Deutschland, bei 25 °C nach 60 Sekunden gemessen.

2. Münzenhaftungstest

Eine Euromünze im Wert von 50 Cent wurde mit leichtem Druck im Winkel von 45° auf die gedruckte oder aufgetragene Tintenstrahl-tinte gepresst und in Kontakt mit der gedruckten oder aufgetragenen Tintenstrahl-tinte bewegt. In diesem qualitativen Test bedeutet „OK“, dass keine oder nahezu keine Tinte durch die Bewegung der Münze entfernt wurde, während „Nicht OK“ bedeutet, dass die ganze oder ein erheblicher Anteil der Menge der gedruckten oder aufgetragenen Tintenstrahl-tinte durch die Bewegung der Münze entfernt wurde.

3. Klebeband-Haftungstest

Ein 5 cm langer Streifen eines Tesatape™ 4104 PVC-Klebebandes wurde auf die gedruckte Tintenstrahltoner gepresst. Das Klebeband wurde viermal mit dem Daumen aufgedrückt, bevor es mit einem starken Zug entfernt wurde. Danach wurde die Haftung gemäß den in Tabelle 1 beschriebenen Bewertungsziffern beurteilt.

Tabelle 1

Bewertungs-ziffer	Beobachtung
0	Nichts entfernt, perfekte Haftung.
1	Ablösung nur sehr kleiner Teile der Tintenstrahltonerbeschichtung, fast perfekte Haftung.
2	Kleinere Teile der Tintenstrahltonerbeschichtung durch das Klebeband entfernt, gute Haftung
3	Große Teile der Tintenstrahltonerbeschichtung durch das Klebeband entfernt, schlechte Haftung
4	Das meiste der Tintenstrahltonerbeschichtung durch das Klebeband entfernt, sehr schlechte Haftung
5	Die Tintenstrahltoner wurde durch das Klebeband völlig vom Substrat entfernt, keine Haftung.

4. Gitterschnittprüfung der Haftung

Die Haftung wurde durch eine Gitterschnittprüfung nach ISO2409:1992(E) (*Paints, International standard, 1992-08-15*) bewertet unter Verwendung eines Braive No.1536 Gitterschnittprüfers von BRAIVE INSTRUMENTS mit einem Schneidenabstand von 1 mm und unter Verwendung eines Gewichts von 600 g in Kombination mit einem Tesatape™ 4104 PVC-Klebeband.

Die Bewertung erfolgte gemäß den in Tabelle 2 beschriebenen Bewertungsziffern.

Tabelle 2

Bewertungs- ziffer	Beobachtung
0	Die Schnittränder sind vollkommen glatt, keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt (= perfekte Haftung).
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt; abgeplatzte Fläche nicht größer als 5% der Gitterschnittfläche.
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 5%, aber nicht wesentlich größer als 15% der Gitterschnittfläche.
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche wesentlich größer als 15%, aber nicht wesentlich größer als 35% der Gitterschnittfläche.
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittränder in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche wesentlich größer als 35%, aber nicht wesentlich größer als 65% der Gitterschnittfläche.
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.

5. Viskosität

Die Viskosität wurde bei 25 °C mit einem Haake™ Rotovisco bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ gemessen.

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt auf, dass Silikontenside sehr wirksame Tenside zum Herabsetzen der Oberflächenspannung sind, und dass nicht (meth)acrylierte Silikontenside nicht geeignet sind, die Haftungsqualität zu verbessern.

Herstellung von Pigmentdispersion K

Es wurde eine 30 gew.-%ige Lösung von DB162 in VEEA hergestellt. Es wurde 1 Gew.-% Genorad™ 16 zugegeben. 1,103 kg Special Black™ 550 und 0,397 kg Sun Fast™ Blue 15:4 wurden zu einer Mischung von 1,95 kg VEEA, 2,5 kg der DB162-Lösung und 50 g Genorad™ 16 gegeben, während mit einem DISPERLUX™-Dispergierer von DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburg gerührt wurde. Das Rühren wurde für 30 Minuten fortgesetzt. Das Gefäß wurde mit einer DYNO™-MILL ECM Pilot-Mühle der Firma Willy A. Bachofen, Schweiz, verbunden, die mit 1,5 kg 2-(2'-Vinylxyethoxy)ethylacrylat beschickt war, und zu 42 % mit 0,4 mm yttriumstabilisierten Zirkoniumperlen ("high wear resistant zirconia grinding media" von TOSOH Co.) gefüllt war. Die Mischung zirkulierte in der Mühle für 3 Stunden und 55 Minuten bei einer Durchflussmenge von 1,5 l/min und einer Rotationsgeschwindigkeit in der Mühle von 13 m/s. Während des Mahlvorgangs wurden zusätzliche 2,5 kg der DB162-Lösung zugegeben. Während des ganzen Mahlvorgangs wurde der Inhalt der Mühle gekühlt, um die Temperatur unter 40 °C zu halten. Nach der Mahlung wurde die Dispersion in ein 15-l-Gefäß entleert. Die erhaltene konzentrierte Pigmentdispersion Dispersion K wies entsprechend Tabelle 3 eine mittlere Teilchengröße von 97 nm und eine Viskosität von 85 mPs.s auf.

Tabelle 3

Bestandteil	Gew.-%
Special Black™ 550	11
Sun Fast™ Blue 15:4	4
DB162	15
Genorad™ 16	1
VEEA	69

Herstellung von Pigmentdispersion M

Es wurde eine 30 gew.-%ige Lösung von DB162 in VEEA hergestellt. Es wurde 1 Gew.-% Genorad™ 16 zugegeben. 1,50 kg Cromophtal™ Jet Magenta 2BC wurde zu einer Mischung von 1,87 kg VEEA, 2,5 kg der DB162-Lösung und 0,08 kg und 50 g Genorad™ 16 gegeben, während mit einem DISPERLUX™-Dispergierer von SISPRLUX S.A.R.L., Luxemburg, gerührt wurde. Das Rühren wurde für 30 Minuten fortgesetzt. Das Gefäß wurde mit einer DYNO™-MILL ECM Pilot-Mühle der Firma Willy A., Bachofen, Schweiz, verbunden, die mit 1,5 kg 2-(2'-Vinyloxyethoxy)ethylacrylat beschickt war, und zu 42 % mit 0,4 mm yttriumstabilisierten Zirkoniumperlen ("high wear resistant zirconia grinding media" von TOSOH Co.) gefüllt war. Die Mischung zirkulierte in der Mühle für 5 Stunden und 52 Minuten bei einer Durchflussmenge von 1,5 l/min und einer Rotationsgeschwindigkeit in der Mühle von 13 m/s. Während des Mahlvorgangs wurden zusätzliche 2,5 kg der DB162-lösung zugegeben. Während des ganzen Mahlvorgangs wurde der Inhalt der Mühle gekühlt, um die Temperatur unter 40 °C zu halten. Nach der Mahlung wurde die Dispersion in ein 15-l-Gefäß entleert. Die erhaltene konzentrierte Pigmentdispersion Dispersion M wies entsprechend Tabelle 4 eine mittlere Teilchengröße von 100 nm und eine Viskosität von 171 mPs.s auf.

Tabelle 4

Bestandteil	Gew.-%
Cromophtal™ Jet Magenta 2BC	15,0
QAD	0,8
DB162	15,0
Genorad™ 16	1,0
VEEA	68,2

Herstellung von Tintenstrahlentinten

Die Tintenstrahlentinten Ink-1 bis Ink-24 wurden alle in der gleichen Weise hergestellt, indem die Bestandteile gemäß Tabelle 5 für 90 Minuten gemischt

wurden. Die Zusammensetzung von SurfMix ist für jede Tintenstrahl-tinte in Tabelle 6 dargestellt. Nach Zugabe von SurfMix wurde die Oberflächenspannung jeder Tintenstrahl-tinte Ink-1 bis Ink-24 gemessen.

Tabelle 5

Bestandteil	Gew.-%
Dispersion K	19,42
Dispersion M	4,89
STAB UV10	0,20
Thioxantosol	22,12
SPEEDCURE™ 7040	5,00
IC819	3,00
VEEA	35,00
SurfMix	10,37

Tabelle 6

Tinten-strahl-tinte	Zusammensetzung von SurfMix					Oberflächen-spannung (mN/m)
	VEEA	Tego™ Rad 2100	BYK™ 333	BYK™ UV3500	BYK™ UV3510	
Ink-1	10,37	---	---	---	---	34,5
Ink-2	0,37	10,00	---	---	---	23,9
Ink-3	0,34	10,00	0,03	---	---	22,8
Ink-4	10,27	---	0,10	---	---	23,1
Ink-5	10,07	---	0,30	---	---	22,6
Ink-6	9,87	---	0,50	---	---	22,5
Ink-7	9,37	---	1,00	---	---	22,3
Ink-8	8,37	---	2,00	---	---	22,5

Ink-9	5,37	---	5,00	---	---	22,1
Ink-10	0,37	---	10,00	---	---	22,4
Ink-11	10,27	---	---	0,10	---	22,9
Ink-12	10,07	---	---	0,30	---	22,3
Ink-13	9,87	---	---	0,50	---	21,7
Ink-14	9,37	---	---	1,00	---	21,2
Ink-15	8,37	---	---	2,00	---	21,4
Ink-16	5,37	---	---	5,00	---	21,5
Ink-17	0,37	---	---	10,00	---	21,8
Ink-18	10,27	---	---	---	0,10	22,5
Ink-19	10,07	---	---	---	0,30	22,0
Ink-20	9,87	---	---	---	0,50	22,1
Ink-21	9,37	---	---	---	1,00	22,1
Ink-22	8,37	---	---	---	2,00	21,9
Ink-23	5,37	---	---	---	5,00	21,5
Ink-24	0,37	---	---	---	10,00	21,7

Alle strahlungshärtbaren Tintenstrahlentinten der Tabelle 5 wiesen eine Viskosität von weniger als 30 mPa.s bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹ auf.

Die Tintenstrahlentinten wurden auf UV-LED-Härtbarkeit geprüft, indem die strahlungshärtbaren Tintenstrahlentinten der Tabelle 5 durch Stabbeschichtung mittels eines 10 µm Spiralschabers auf ein PP-1-Substrat aufgerakelt wurden. Die beschichtete Probe wurde auf einem Band befestigt, das die Probe mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min unter eine Phoseon 8-W-395-nm-LED transportierte, wobei der Abstand zur LED 4,5 mm betrug.

Es wurde beobachtet, dass die Tintenstrahlentinten Ink-2 bis Ink-8 und Ink-11 bis Ink-21 in 3 Durchgängen bei 30 m/min vollständig gehärtet werden konnten. Es ist nicht klar, warum Ink-1, der ein Silikontensid fehlte, 5 Durchgänge unter der 8 W UV-LED benötigte, und die Tinten, die eine große

Menge nicht polymerisierbaren Silikontensids enthielten, 6 bis 8 Durchgänge unter der 8 W UV-LED benötigten.

Aus Tabelle 6 kann abgelesen werden, dass eine kleine Menge von 0,3 bis 0,5 Gew.-% Silikontensid ausreichend ist, um die Oberflächenspannung in der UV-härtbaren Tintenstrahlntinte drastisch zu reduzieren. Es gibt keinen Grund, mehr als 0,50 Gew.-% Silikontensid zuzugeben, da die Oberflächenspannung konstant bleibt.

Bewertung und Ergebnisse

Die strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinten wurden alle auf die gleiche Weise aufgetragen und gehärtet. Eine strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte wurde durch Stabbeschichtung mittels eines 10 µm Spiralschabers auf ein PP-1-Substrat aufgerakelt. Die beschichtete Probe wurde mit einem mit einer Fusion VPS/I600-Lampe (H-Glühlampe) ausgerüsteten Fusion DRSE-120-Fördersystem vollständig gehärtet, das die Proben unter der UV-Lampe bei einer Geschwindigkeit von 20 m/min vorbeiführte.

Auf die gleiche Weise wurden in einem zweiten Durchgang dieselben strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinten auf die Qualität ihrer Haftung geprüft, mit der Ausnahme, dass die Tintenstrahlntinten auf ein PP-1-Substrat aufgetragen wurden, das vor der Beschichtung eine Plasmabehandlung erhalten hatte.

Die Plasmabehandlung erfolgte, indem die Substrate manuell durch ein atmosphärisches Plasma geführt wurden. Das Gerät bestand aus einem FG-3001-Generator und einem RP1004 Plasma Rotation Jet (Plasmarotationsdüse) der Firma Plasmatreteat.

Das Ergebnis des Münzentests jeder Tintenstrahlntinte wurde verglichen mit der Qualität der Haftung derselben Tintenstrahlntinte, die auf das Substrat aufgetragen war, das keine Plasmabehandlung erhalten hatte, um zu sehen, ob eine weitere Verbesserung der Haftung beobachtet werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

Tinten- strahl-	Silikontensid		Haftungsqualität	
	Acryliert	Nicht Acryliert	Münzen-	Verbesserung durch

tinte			test	Plasma-Behandlung
Ink-1	---	---	Nicht OK	Nein
Ink-2	10.00	---	OK	Ja
Ink-3	10.00	0.03	OK	Nein
Ink-9	---	5.00	Nicht OK	Nein
Ink-10	---	10.00	Nicht OK	Nein
Ink-14	1.00	---	Nicht OK	Nein
Ink-15	2.00	---	Nicht OK	Nein
Ink-16	5.00	---	OK	Nein
Ink-17	10.00	---	OK	Ja
Ink-23	---	5.00	Nicht OK	Nein
Ink-24	---	10.00	Nicht OK	Nein

Aus Tabelle 7 sollte deutlich hervorgehen, dass eine gute Haftungsqualität nur beobachtet werden kann, wenn genügend acryliertes Silikontensid in der Tintenstrahl-tinte vorhanden ist. Nicht acrylierte Silikontenside konnten selbst auf einem plasmabehandelten Polypropylen-substrat keine gute Haftung gewährleisten.

Die Tintenstrahl-tinten Ink-1, Ink-2, Ink-3, Ink-16, und Ink-17 wurden mittels Tintenstrahl-druck auf einen blasgeformten 250 ml Polypropylen-IV-Beutel gedruckt, der mit einer isotonischen 0,9 %igen NaCl-Lösung vom pH 5,5 in destilliertem Wasser gefüllt, und wie oben für das PP-1-Substrat beschrieben, plasmabehandelt war. Die bedruckten IV-Beutel wurden für 15 Minuten bei 121 °C in einem Autoklav dampfsterilisiert. Die Tintenstrahl-tinten Ink-2, Ink-3, Ink-16, und Ink-17, die sämtlich mindestens 5 Gew.-% eines acrylierten Silikontensids enthielten, bestanden alle den Münzentest auf Haftungsqualität, während die Tintenstrahl-tinte Ink-1 nicht bestand.

Beispiel 2

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass als Haftvermittler für UV-härtbare Tinten beworbene Zusammensetzungen bei der Verbesserung der Haftung versagen.

Herstellung von Tintenstrahl-tinten

Die Pigmentdispersion Dispersion K und Dispersion M wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie in Beispiel 1. Die Tintenstrahl-tinten C-1 bis C-9 und die Tintenstrahl-tinten I-1 bis I-11 wurden alle auf die gleiche Weise hergestellt, indem die Bestandteile gemäß Tabelle 8 für 90 Minuten gemischt wurden. Die Menge Tego™ Rad 2100 und die Menge und der Typ des Haftvermittlers in jeder Tintenstrahl-tinte ist in Tabelle 9 dargestellt. Die Tintenstrahl-tinte I-1 enthielt zusätzliche 5 Gew.-% VEEA.

Tabelle 8

Bestandteil	Gew.-%
Dispersion K	19,42
Dispersion M	4,89
STAB UV10	0,20
Thioxantosol	22,12
SPEEDCURE™ 7040	5,00
IC819	3,00
VEEA	35,34
Byk™ 333	0,03
Tego™ Rad 2100	Siehe Tabelle 9
Haftvermittler	Siehe Tabelle 9

Tabelle 9

Tinten-strahl-tinte	Acryliertes Silikontensid	Haftvermittler	
	Gew.-% Tego™ Rad 2100	Gew.-%	Typ
I-1	5	---	---
I-2	10	---	---

C-1	---	10	Rokracure™ VP4889
I-3	5	5	Rokracure™ VP4889
C-2	---	10	Rokracure™ VP 4864
I-4	5	5	Rokracure™ VP 4864
C-3	---	10	Ebecryl™ Leo 10553
I-5	5	5	Ebecryl™ Leo 10553
C-4	---	10	SR455LM
I-6	5	5	SR455LM
C-5	---	10	SR415
I-7	5	5	SR415
C-6	---	10	M286
I-8	5	5	M286
C-7	---	10	Rokracure™ 6000
I-9	5	5	Rokracure™ 6000
C-8	---	10	CN UVP210
I-10	5	5	CN UVP210
C-9	---	10	Ebecryl™ 113
I-11	5	5	Ebecryl™ 113

Die Vergleichs-Tintenstrahlntinten C-1 bis C-9 und die Tintenstrahlntinten I-1 bis I-11 der Tabelle 9 hatten eine Oberflächenspannung zwischen 22 und 25 mN.m und eine Viskosität von weniger als 30 mPa.s bei 25 °C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹.

Die Tintenstrahlntinten C-1 bis C-9 und die Tintenstrahlntinten I-1 bis I-11 wurden auf die gleiche Weise geprüft wie in Beispiel 1, außer dass eine Phoseon 12 W 395 nm LED in einem Abstand von 4,5 mm verwendet wurde. Es wurde beobachtet, dass die Tintenstrahlntinten C-1 bis C-9 und die Tintenstrahlntinten I-1 bis I-11 nach 2 Durchgängen bei 30 m/min vollständig gehärtet waren.

Die Tintenstrahlntinten C-1 bis C-9 und die Tintenstrahlntinten I-1 bis I-11 wurden mittels Tintenstrahlndruck auf einen plasmabehandelten, blasgeformten

250 ml Polypropylen-IV-Beutel gedruckt, der mit einer isotonischen 0,9 %igen NaCl-Lösung vom pH 5,5 in destilliertem Wasser gefüllt war, und mit dem Klebebandtest auf ihre Haftung geprüft, nachdem die IV-Beutel für 15 Minuten bei 121 °C in einem Autoklav dampfsterilisiert wurden. Die Ergebnisse des Klebeband-Haftungstests sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10

Tintenstrahl-tinte	Klebeband-Haftungstest
I-1	0
I-2	0
C-1	5
I-3	0
C-2	5
I-4	0
C-3	4
I-5	0
C-4	3
I-6	0
C-5	1
I-7	0
C-6	2
I-8	0
C-7	3
I-9	0
C-8	3
I-10	0
C-9	2
I-11	0

Aus Tabelle 10 sollte deutlich hervorgehen, dass keiner der Haftvermittler geeignet war, die Qualität der Haftung zu verbessern. Wenn allerdings die Hälfte des Haftvermittlers durch ein acryliertes Silikontensid ersetzt wurde, konnte eine perfekte Haftung beobachtet werden.

Die Tintenstrahlentinten, die 10 Gew.-% eines acrylierten Silikontensids oder 10 Gew.-% des Haftvermittlers enthielten, wurden auf drei, entweder unbehandelten oder plasmabehandelten, Polypropylensubstraten auf die gleiche Weise wie oben beschrieben auf die Qualität ihrer Haftung geprüft. Die Ergebnisse des Klebeband-Haftungstests sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11

Tinten-strahlentinte	PP-1 unbehandelt	PP-1 plasmabehandelt	PP-2 plasmabehandelt
I-2	0	0	0
C-1	5	5	4
C-2	5	4	4
C-3	4	3	1
C-4	4	3	2
C-5	4	2	1
C-6	3	3	1
C-7	4	5	4
C-8	4	1	2
C-9	4	2	1

Tabelle 11 zeigt, dass nur die Tintenstrahlentinte I-1 eine überlegene Haftungsqualität auf allen drei getesteten Polypropylensubstraten aufwies.

Die Tintenstrahlentinte I-2 wurde auch auf einem APET-Polyethylenterephthalat-Substrat auf die gleiche Weise getestet, wie das Polypropylensubstrat oben, aber ohne Plasmabehandlung. Der Klebeband-Haftungstest ergab eine Bewertungsziffer "0", d.h. perfekte Haftung.

Beispiel 3

Beim Druck beispielsweise auf die Infusionsbeutel der Beispiele 1 und 2 ist es zwingend erforderlich, dass keine oder annehmbare Mengen von migrierfähigen Stoffen aus der Tintenstrahl-tinte von der isotonischen Lösung aufgenommen werden. Dieses Beispiel zeigt, dass strahlungshärtbare Tintenstrahl-tinten gemäß der Erfindung hergestellt werden können, die innerhalb der Grenzen geltenden Rechts bleiben, wie zum Beispiel der Schweizer Verordnung SR 817.023.21 über Gegenstände und Materialien.

Herstellung von Tintenstrahl-tinte

Ein blasgeformter 250 ml Polypropylen-IV-Beutel wurde mit einer isotonischen Natriumchloridlösung (0,9 %, pH 5,5) gefüllt. Der gefüllte Beutel wurde zunächst mit einem atmosphärischen Plasma (Plasmatreater) plasmabehandelt, und dann mit der Tintenzusammensetzung INK-3 bedruckt, wobei ein Konica Minolta Piezo-Druckkopf mit 3 DPD bei 24 m/min verwendet wurde, und die Tinte wurde mit zwei 8W Phoseon 395-nm-LED-Lampen bei einer Geschwindigkeit von 30 m/min gehärtet. Dann wurden die bedruckten Beutel in einem Autoklav für 20 Minuten sterilisiert. Die Tintenmenge auf dem Beutel bedeckte 16 % der Oberfläche.

Die Analyse der migrierfähigen Verbindungen wurde mit HPLC-UV und/oder LC/MS (Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie) durchgeführt. DB162, BYK™ 333 und die Pigmente wurden nicht analysiert, da sie auf Grund ihrer Größe nicht zur Migration neigen. Tabelle 12 nennt die angewandte Analyse- und Detektionsmethode für jede Verbindung.

Tabelle 12

Bestandteil	Analysenmethode	Detektionswellenlänge oder m/z
VEEA	HPLC-UV	204 nm
Genorad™ 16	HPLC-UV	220-280-290 nm
STAB UV10	HPLC-UV	240 nm

SPEEDCURE™ 7040	LCMS	m/z 600-900
Quinasyn	HPLC-UV	312 nm
Omnipol™ TX	HPLC-UV	254 nm
	LCMS	m/z 600-800
IC819	HPLC-UV	234 nm
Tego™ Rad 2100	LCMSMS	m/z 600-900
DB162	keine	Polymer
BYK™ 333	keine	Polymer
Special Black™ 550	keine	Pigment
Chromphal™ Jet Magenta	keine	Pigment
Sun Fast™ Blue 15:4	keine	Pigment

Bewertung und Ergebnisse

HPLC-UV-Methode

Zur Mengenbestimmung der verschiedenen Tintenverbindungen wurde eine 100 µl Probe ohne einen weiteren Verdünnungs- und/oder Konzentrierungsschritt in das HPLC-System injiziert, mit der Ausnahme, dass Cupferron™ Al, eine Verbindung in Genorad™ 16, auf einer 6 ml C18-Säule um den Faktor 10 angereichert wurde.

Die chromatographische Methode verwendete eine Altima™ C18 5µm-Säule (150 x 3.2 mm), die von Alltech geliefert wurde. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min bei einer Temperatur von 40 °C.

Die bei allen Proben angewandte HPLC-Methode verwendete einen Gradienten und eine Endlaufzeit von 38 Minuten, wie in Tabelle 13 angegeben, wobei als Eluent A Wasser und als Eluent B Acetonitril verwendet wurde. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Diodenzeilendetektor (DAD, diode array detection).

Tabelle 13

Zeit (min)	% Eluent A	% Eluent B
0	55	45
6	55	45
11	0	100 (linearer Gradient)
30	0	100
31	55	45
38	55	45

Die migrierten Mengen der verschiedenen Tintenverbindungen wurden bewertet, indem eine identische isotonische Natriumchloridlösung aus einem nicht bedruckten und wärmebehandelten Beutel mit 10 ppb jeder Tintenverbindung versetzt wurde. 10 ppb wird als der sichere Grenzwert für spezifische Migration für eine nicht-CMR-Verbindung angesehen, ungeachtet der Verfügbarkeit toxikologischer Daten. Die migrierte Menge für jede Verbindung wird in Mikrogramm pro Kilogramm der isotonischen Lösung angegeben (ppb). Die von der gesamten Oberfläche in die 250 ml-Lösung migrierte Menge, ausgedrückt in μl , wurde für 1 kg neu berechnet.

LC/MS-Methode

Eine 25 μl Probe wurde ohne jede Verdünnung in eine HPLC-Säule injiziert. Tintenbestandteile wurden mit einem ESI-MS-Detektor detektiert.

Die chromatographische Methode verwendete eine Altima™ C18 5 μm -Säule (150 x 3.0 mm), die von Alltech geliefert wurde. Es wurde eine Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 ml/min bei einer Temperatur von 40 °C verwendet.

Die für alle Proben verwendete HPLC-Methode wies einen Gradienten auf und eine Endlaufzeit von 38 Minuten, wie in Tabelle 13 angegeben, wobei als Eluent A Wasser und als Eluent B Acetonitril verwendet wurde.

Die spezifischen Migrationsergebnisse, ausgedrückt in ppb, die in der isotonischen Lösung gefunden wurden, sind in Tabelle 14 dargestellt. Der Wert „< 10“ bedeutet, dass die Verbindung nicht nachgewiesen werden konnte und

dass sie, wenn trotzdem vorhanden, in einer Konzentration unter 10 ppb vorhanden ist.

Tabelle 14

Bestandteil	ppb (Mikrogramm/Liter Wasser)
VEEA	1
Genorad™ 16	< 10
Irgastab™ UV 10	< 10
Speedcure™ 7040	< 10
QAD	< 10
Omnipol™ TX	0-5
Irgacure™ 819	< 10
Tego™ Rad 2100	< 10
DB162	Polymer
BYK™ 333	Polymer
Special Black™ 550	Pigment
Chromphtal™ Jet Magenta	Pigment
Sun Fast™ Blue 15:4	Pigment

Aus Tabelle 14 wird deutlich, dass alle Verbindungen unter dem Grenzwert von 10 ppb blieben. Es sollte festgehalten werden, dass verschiedene Verbindungen höhere zugelassene spezifische Migrationsgrenzen als den 10-ppb-Grenzwert des beschriebenen Beispiels aufweisen, wie in der Schweizer Verordnung SR 817.023.21 über Gegenstände und Materialien beschrieben.

ANSPRÜCHE

1. Eine strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte für Tintenstrahldruck auf Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Verbindungen und Flüssigkeiten,
wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte mit einer Viskosität von weniger als 30 mPa.s bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s⁻¹
Folgendes enthält:
einen polymerisierbaren oder polymeren Thioxanthon-Fotoinitiator,
ein Vinyletheracrylat und
einen acylphosphinoxidbasierten Polymerisations-Fotoinitiator.
2. Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte nach Anspruch 1, wobei der acylphosphinoxidbasierte Polymerisations-Fotoinitiator ein Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid-Fotoinitiator ist.
3. Die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte nach Anspruch 1 oder 2, wobei die strahlungshärtbare Tintenstrahlntinte ein (meth)acryliertes Silikontensid in einer Menge von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte, umfasst.
4. Ein industrielles Tintenstrahldruckverfahren, das folgende Schritte umfasst:
 - a) Aufspritzen einer strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte nach einem der Ansprüche 1 bis 3 auf Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Verbindungen und Flüssigkeiten, und
 - b) Härten der strahlungshärtbaren Tintenstrahlntinte durch UV-Strahlung.

06.07.2017

Vo

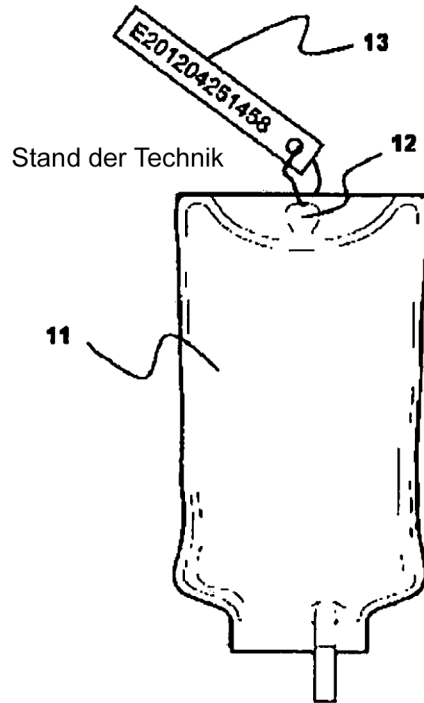


Fig. 1

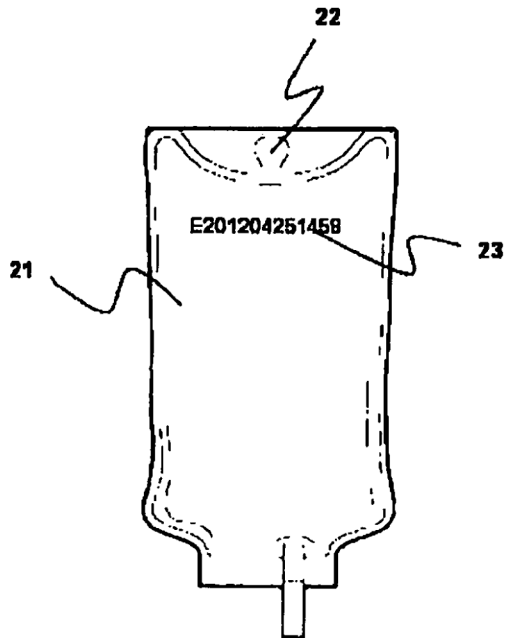


Fig. 2