

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Dezember 2009 (17.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/149482 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 11/10 (2006.01) **C09D 11/02** (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2009/000232

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2009 (10.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 945/2008 12. Juni 2008 (12.06.2008) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DURST PHOTOTECHNIK DIGITAL TECHNOLOGY GMBH** [AT/AT]; Julius-Durst-Strasse 11, A-9900 Lienz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAPPAUN, Stefan** [AT/AT]; Tanzelsdorf 97, A-8522 Groß Sankt Florian (AT). **LIST, Emil J. W.** [AT/AT]; Koßgasse 16/4/58, A-8010 Graz (AT). **GRAF, Michael** [AT/AT]; Bergstraße 20/5/16, A-8600 Bruck an der Mur (AT).

(74) Anwalt: **LINDMAYR BAUER SECKLEHNER Rechtsanwalts-OG**; Rosenauerweg 16, A-4580 Windischgarsten (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: ADHESION-PROMOTING ADDITIVE FOR AN INK FOR IMPRINTING GLASS

(54) Bezeichnung: HAFTUNGSVERMITTLENDER ZUSATZ FÜR EINE TINTE ZUM BEDRUCKEN VON GLAS

(57) Abstract: The invention relates to an adhesion-promoting additive for an ink for imprinting glass, said additive comprising at least one silane, and at least one reticulating agent based on an organic ester of o silica.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine haftungsvermittelnden Zusatz für eine Tinte zum Bedrucken von Glas umfassend zumindest ein Silan, und zumindest einen Netzwerkbildner auf Basis eines organischen Esters der o-Kieselsäure.



WO 2009/149482 A1

Haftungsvermittelnder Zusatz für eine Tinte zum Bedrucken von Glas

Die Erfindung betrifft einen haftungsvermittelnden Zusatz für eine Tinte zum Bedrucken von Glas umfassend zumindest ein Silan, eine Tinte zumindest umfassend ein Lösungsmittel, ein
5 Bindemittel und ein Pigment, ein Verfahren zum Bedrucken einer Oberfläche eines Glases mit einem Tintenstrahldrucker, wobei Tinte in Form von Tröpfchen auf die Oberfläche des Glases aufgebracht wird, sowie die Verwendung des Zusatzes.

Die Dekoration bzw. das Beschriften („Labeln“) von Gläsern und Glasprodukten spielt in
10 vielen Geschäftsfeldern eine wichtige Rolle. So herrscht große Nachfrage in der Architektur nach individuell gestalteten Gläsern sowohl für Innen- als auch Außenanwendungen, im Automotive Bereich, in der Werbung, im Bereich der Dekoration von Haushaltsgegenständen, usw. Während große Mengen an gleich bedruckten Gläsern und Glasprodukten üblicherweise mittels Siebdruckverfahren realisiert werden, stellen Tintenstrahldrucker-Anwendungen für
15 das Bedrucken von individuell gestalteten Gläsern in Kleinchargen bzw. bei häufig wechselnden Motiven eine interessante Alternative dar.

Für den dekorativen Tintenstrahldruck auf verschiedenen Substraten, wie z.B. Kunststoffen, Papier, usw., existiert eine Vielzahl an pigmentierten organischen Tintenformulierungen,
20 welche thermisch oder durch UV-Bestrahlung ausgehärtet werden können. Trotz der Fülle an verfügbaren Tinten weisen diese Formulierungen jedoch deutliche Nachteile bezüglich ihrer Haftung auf Glas, ihrer Kratzfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser bzw. Lösungsmitteln auf.

Alternative Ansätze sehen das Einbrennen von anorganisch pigmentierten Tinten vor. Diese
25 Formulierungen, welche neben den Pigmenten und anderen typischen Tintenbestandteilen auch häufig Glasfritten (z.B. Bismutoxid, bleihaltige Materialien, usw.) enthalten, zeigen zwar nach dem Brennprozess eine gute Beständigkeit gegenüber Abrasion und der Einwirkung von Wasser bzw. Lösungsmitteln, sind aber aufgrund der Toxizität einiger
30 Pigmente und Glasfritten, der schwierigen Vermahlung der Pigmente und Glasfritten, sowie durch den komplizierten Einbrennprozess in ihrer Anwendung unwirtschaftlicher oder gesundheitlich bedenklich.

Aus diesen Gründen wurde für viele Anwendungen, welche weniger strenge Anforderungen an Haftung und Kratzfestigkeit stellen, versucht, UV- oder thermisch härtbare organische Graphiktinten so zu modifizieren, dass die für den Glasdruck geforderten Kriterien hinreichend erfüllt werden. Dabei wurden verschiedene Lösungsstrategien verfolgt, darunter
5 besonders die Zumischung von organischen Polymeren (z.B. Novolack-Harze, Silikon-Harze) zur Erhöhung der Kratzfestigkeit. Ebenso wurde versucht, die Stabilität des Glasdruckes durch die Aufbringung diverser Primer (z.B. Pyrosil®) zu erhöhen. Auch die Beimengung von Silanen zur kovalenten Anbindung des Druckmusters an die Glasoberfläche ist aus dem Stand der Technik bekannt.

10 So beschreibt z.B. die DE 696 030256 T2 eine Tintenzusammensetzung für einen Tintenstrahldrucker, die eine verbesserte Haftung und Abriebfestigkeit auf Glas, PET oder Aluminium unter Feuchtbedingungen aufweist. Die Zusammensetzung umfasst ein organisches Lösungsmittel, ein flexibles thermoplastisches Polyurethanharz, ein farbgebendes
15 Mittel, ein Silikonharz und ein Silan. Der Anteil des Silans beträgt zwischen 0,5 Gew.-% und 2,5 Gew.-%. Als Silane werden Epoxyalkyloxysilane und Aminoalkylalkoxysilane genannt.

Aus der DE 697 01 873 T2 ist eine Tintenstrahldruckfarbe für das Markieren von Behältern, wie Flaschen bekannt, die während des Bedruckens einen Kondensationsfilm auf ihrer
20 Oberfläche aufweisen können. Um diesem Problem zu begegnen, wird der Druckfarbe ein Alkoxysilanpolyalkylenimin als Adhäsionsbeschleuniger zugesetzt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Anwendbarkeit des Tintenstrahldruckes auf Glasoberflächen zu verbessern

25 Diese Aufgabe der Erfindung wird jeweils unabhängig dadurch gelöst, dass in dem eingangs genannten Zusatz zumindest ein Netzwerkbildner auf Basis eines organischen Esters der o-Kieselsäure enthalten ist, durch die Tinte, welche diesen Zusatz enthält, weiters durch das Verfahren, welches diese Tinte verwendet, sowie durch die Verwendung des Zusatzes als
30 Beimengung zu einer Tinte für den Tintenstrahldruck.

Durch die Verwendung eines Esters der o-Kieselsäure wird einerseits erreicht, dass ein dem Werkstoff Glas ähnlicher Netzwerkbildner vorhanden ist, wodurch teilweise die Struktur des

Glases nachempfunden werden kann, andererseits kann über die Variation der Estergruppen die Eng- bzw. Weitmaschigkeit des Netzwerkes und damit die mechanische Belastbarkeit beeinflusst werden. Somit kann die Tinte an die jeweiligen Erfordernisse, beispielsweise die Entfernbarekeit einerseits für das Bedrucken von Flaschen und andererseits die Dauerhaftigkeit des Druckes, das heißt die Abriebbeständigkeit, für Dekorgläser, einfach angepasst werden.

Es kann damit auch eine verbesserte Widerstandsfähigkeit des Druckes gegenüber Wasser erreicht werden. Insbesondere wird durch den erfindungsgemäßen Zusatz durch den erzielbaren Vernetzungsgrad bzw. die Quervernetzung die Kratzfestigkeit des Druckes verbessert.

Über die silanbasierende, vernetzende Komponente wird einerseits eine kovalente Anbindung des Druckes an die Hydroxylgruppen der Glasoberfläche und andererseits damit auch zumindest teilweise die Vernetzung mit der Tinte und gegebenenfalls des Esters der o-Kieselsäure erreicht, wodurch eine höhere Abriebbeständigkeit erzielt werden kann. Bevorzugt ist der Ester der o-Kieselsäure ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{SiO}_4\text{R}^u\text{R}^v\text{R}^w\text{R}^x$, wobei R^v , R^w , R^x jeweils gebildet sind durch H oder eine C1-C8 Gruppe und R^u eine C1-C8 Gruppe ist. Diese C1-C8 Gruppen können zusätzlich auch funktionelle Reste, wie z.B. Acrylate, Glycole, Amine, Ester, Amide, Säuren, Epoxide, etc. tragen. Insbesondere mit diesen Substanzen wird eine deutliche Verbesserung der Kratzfestigkeit erhalten, da damit ein hoher Vernetzungsgrad bei einem relativ engmaschigen Netzwerk erreichbar ist.

Der Esters der o-Kieselsäure wird dem Zusatz bevorzugt in einem Anteil zugesetzt, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 90 Gew.-%. Unterhalb von 1 Gew.-% ist das Vernetzungsverhalten zwar vorhanden, aber nicht ausgeprägt genug um die Kratzfestigkeit wesentlich zu verbessern.

Oberhalb von 90 Gew.-% konnte keine weitere Verbesserung in Hinblick auf die Kratzfestigkeit beobachtet werden. Obwohl dieser Bereich des Mengenanteils sehr breit gefasst ist, ist dazu anzumerken, dass geringere Gehalte an dem Ester vorzugsweise für entfernbare Aufdrucke z.B. auf Flaschen eingesetzt werden, wo zwar eine verbesserte Kratzfestigkeit erwünscht ist, diese jedoch nicht dauerhaft sein muss, während höhere Gehalte

bis zur oberen Grenze des angegebenen Bereichs vorzugsweise für Gläser verwendet werden, die normalerweise eine längere Gebrauchsdauer aufweisen.

Der Anteil des Esters der o-Kieselsäure an dem Zusatz kann insbesondere auch ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 80 Gew.-% bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 20 Gew.-% und einer oberen Grenze von 60 Gew.-%.

Im Rahmen der Erfindung ist es weiters möglich, dass ein Teil des Esters der o-Kieselsäure durch ein organisches Polymer bzw. dessen monomere Vorstufen ersetzt ist. Es kann damit nicht nur das Vernetzungsverhalten des Zusatzes bzw. der damit versehenen Tinte beeinflusst werden, um die Druckbarkeit der Tinte zu verbessern, sondern können damit auch weitere Eigenschaften der Tinte, wie z.B. Flexibilität, Verlaufverhalten, variiert werden. Auch die Kostenstruktur des Zusatzes ist damit positiv veränderbar.

Obwohl es im Rahmen der Erfindung möglich ist, als organisches Polymer bzw. dessen monomere Vorstufen die für Grafiktinten bekannten Polymere einzusetzen, hat es sich aufgrund der funktionellen Gruppen der Polymere deren monomeren Vorstufen als Vorteil erwiesen, wenn das organische Polymer bzw. dessen monomere Vorstufe ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Acrylate, Silikone, Polyurethane, Polyamidharze, Polyimidharze.

Der Anteil des organischen Polymers bzw. der monomeren Vorstufe am Zusatz kann dabei ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%. Unterhalb von 0,5 Gew.-% ist der gewünschte Effekt zu gering, sodass der teilweise Ersatz des Esters durch das organische Polymer bzw. dessen monomere Vorstufe aufgrund des größeren Handhabungsaufwandes höhere Kosten verursacht, als der damit verbundene Gewinn an Qualität des Zusatzes ist. Oberhalb von 50 Gew.-% konnte eine Verschlechterung der Kratzfestigkeit des Druckbildes beobachtet werden, welche die mit dem Ersatz gewonnen positiven Eigenschaften nicht aufwiegen können.

Der Anteil des organischen Polymers bzw. dessen monomere Vorstufe am Zusatz kann insbesondere auch ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-%

% und einer oberen Grenze von 40 Gew.-% bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 10 Gew.-% und einer oberen Grenze von 30 Gew.-%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das zumindest eine Silan ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Silane, die als funktionelle Gruppe eine Epoxid-, eine Amin-, eine (Meth)acrylsäure- oder eine Mercaptogruppe aufweisen. Insbesondere diese funktionellen Gruppen haben aufgrund ihrer Reaktivität einen positiven Einfluss auf das Vernetzungsverhalten der Grafiktinte bzw. die Haftung der Tinte auf der Oberfläche des Glases.

Von Vorteil ist es dabei, wenn die funktionelle Gruppe endständig am Silan angeordnet ist, da damit eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit erreichbar ist, und somit des Druckbild eine höhere Qualität aufweist, da eine geringere Gefahr besteht, dass die Tinte auf dem Glas vor dem Härten verläuft.

Insbesondere bevorzugt werden aus diesen Gründen 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan und/oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Der Anteil des zumindest einen Silans kann ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 80 Gew.-%. Unterhalb von 1 Gew.-% ist die Haftung der Tinte auf dem Glas deutlich verringert. Zudem wird, nachdem das Silan als vernetzende Komponente wirkt, auch das Vernetzungsverhalten des Zusatzes bzw. der damit versehenen Tinte verschlechtert. Oberhalb von 80 Gew.-% werden spröde Druckmuster erhalten, welche bei mechanischer oder thermischer Belastung zur Rissbildung neigen.

Der Anteil des zumindest einen Silans kann insbesondere ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 70 Gew.-% bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 8 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%.

Gemäß einer besonderen Ausführung der Erfindung enthält der Zusatz je ein Silan, das als funktionelle Gruppe eine Epoxid-, ein Amin- und eine (Meth)acrylsäuregruppe aufweist,

wobei ein Mengenverhältnis dieser Silane ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 0,1 : 50 und einer oberen Grenze von 1 : 1 : 1.

5 Dieses Mengenverhältnis kann auch ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 0,2 : 5 und einer oberen Grenze von 1 : 0,5 : 5 bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 0,1 : 1 und einer oberen Grenze von 1 : 0,4 : 5.

10 Die Härtungseigenschaften der erfindungsgemäßen Tinte können damit verbessert werden, indem dem Zusatz zumindest ein UV-Initiator und/oder ein thermischer Initiator zugemischt wird. Durch diesen Initiator kann der Vernetzungsgrad bzw. die Aushärtungscharakteristik des Druckbildes gesteuert werden. Es kann damit aber auch die Nachhärtung beschleunigt werden, sofern diese durchgeführt wird.

15 Der Initiator kann dabei in einem Anteil enthalten sein, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 25 Gew.-%.

Unterhalb von 0,5 Gew.-% wurde zwar ein verbessernder Effekt beobachtet, allerdings nur in einem geringen Umfang. Oberhalb von 25 Gew.-% wird der Vernetzungsgrad zu hoch und damit – obwohl die Kratzfestigkeit bei höheren Gehalten noch verbessert werden kann – die Härte des Druckbildes zu groß. Ebenfalls führt eine weitere Erhöhung des Initiatorgehaltes zu
20 einer deutlichen Kostenvergrößerung.

Der Initiator kann insbesondere in einem Anteil enthalten sein, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 2 Gew.-% und einer oberen Grenze von 10 Gew.-% bzw. ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer
25 oberen Grenze von 15 Gew.-%.

Um die Haftung bzw. die kovalente Anbindung des Druckbildes auf der Glasoberfläche zu verbessern, kann vorgesehen sein, dass der Zusatz zumindest ein Tensid enthält. Durch das Tensid wird die Oberfläche besser vorbereitet, insbesondere die Grenzflächenspannung
30 herabgesetzt, wodurch auch der Druck auf Glasoberflächen mit einem anhaftenden Kondensatfilm besser durchgeführt werden kann. Zudem kann durch das Tensid die Eintrübung des Zusatzes vermieden werden, wenn dieser in flüssiger Form vorliegt, womit

höhere Anteile an Zusatz zur Tinte ermöglicht werden. Es kann damit auch die Lagerstabilität des Zusatzes verbessert werden.

Im Rahmen der Erprobung des Zusatzes hat sich dabei als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Anteil des Tensids bzw. einer Tensidmischung an dem Zusatz ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 60 Gew.-%.

Insbesondere kann dieser Anteil auch ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 15 Gew.-% bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 20 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%.

Gemäß einer Ausführungsvariante der Tinte ist vorgesehen, dass der Zusatz in einem Anteil enthalten ist, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 70 Gew.-%. Unterhalb von 5 Gew.-% wurde beobachtet, dass die Haftung des Druckbildes an der Glasoberfläche zu gering ist und dass die Kratzfestigkeit nicht mehr gegeben ist. Oberhalb von 70 Gew.-% steigt die Härte des Druckes überproportional an, sodass das Druckbild spröde und rissig wird.

Der Zusatz kann insbesondere auch in einem Anteil enthalten sein, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 10 Gew.-% und einer oberen Grenze von 65 Gew.-% bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 15 Gew.-% und einer oberen Grenze von 55 Gew.-%.

Einerseits um der Tinte ein angemessenes Verlaufverhalten auf dem Glas zu verleihen (d.h. die hinreichende Benetzung zu gewährleisten), jedoch großflächiges Verlaufen und damit die Verschlechterung der Qualität des Druckes vermeidet, und andererseits um das Verkleben der Druckerdüsen zu verhindern, ist es von Vorteil, wenn in der Tinte zumindest ein Viskositätsregler enthalten ist, wobei ein Mengenverhältnis der Gesamtmenge an Viskositätsregler zur Menge an Zusatz ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,1 : 1 und einer oberen Grenze von 3 : 1.

Dieses Verhältnis kann dabei insbesondere ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 1 und einer oberen Grenze von 2 : 1 bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 : 1 und einer oberen Grenze von 1,5 : 1.

- 5 Um eine hinreichende Verfestigung der Tintenmatrix zu erreichen bzw. auch den simultanen Druck mehrerer Farben zu ermöglichen, ist es von Vorteil, wenn die Tinte nach dem Auftragen auf die Oberfläche des Glases thermisch und/oder mittels UV-Strahlung fixiert oder gehärtet wird. Die vollständige Durchhärtung (inklusive der kovalenten Anbindung an die Glasoberfläche) kann in einem thermischen Nachhärtungsschritt erfolgen.

10

Diese thermische Nachhärtung kann dabei über eine Zeitdauer durchgeführt werden, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 30 Sekunden und einer oberen Grenze von 15 Minuten. Unterhalb von 30 Sekunden konnte kein ausreichender Effekt der Nachhärtung beobachtet werden. Oberhalb von 15 Minuten konnte keine weitere

15

Verbesserung des Nachhärtungseffekts beobachtet werden.

Die Nachhärtung kann auch für eine Zeitdauer durchgeführt werden, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 3 Minuten und einer oberen Grenze von 12 Minuten bzw. aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Minuten und einer oberen

20

Grenze von 10 Minuten.

Bevorzugt wird die thermische Nachhärtung bei einer Temperatur durchgeführt, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 100 °C und einer oberen Grenze von 250 °C. Unterhalb von 100 °C wird zwar eine Nachvernetzung erreicht, jedoch

25 nur langsam, sodass die Behandlungszeit ohne zusätzliche Maßnahmen zu treffen entsprechend verlängert werden muss. Oberhalb von 250 °C konnte keine weitere Steigerung des Effektes der Nachvernetzung beobachtet werden. Zudem ist bei weiterer Temperaturerhöhung auf die richtige Auswahl der Tintenzusammensetzung zu achten, da sich diese u.U. bei höheren Temperaturen zersetzen kann (z.B. pyrolytische Reaktionen,

30 Abdampfen von Tintenbestandteilen vor der Vernetzung, usw.). Angemerkt sei hier, dass der erfindungsgemäße Zusatz auch hinsichtlich der Temperaturbelastbarkeit Vorteile im Vergleich zu Kohlenstoff-basierenden Zusätzen aufweist welche bei erhöhten Temperaturen häufig zu thermischen Abbaureaktionen, etc. neigen.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Beschreibung und Beispiele näher erläutert.

5 Einführend sei festgehalten, dass sämtliche Angaben zu Wertebereichen in gegenständlicher Beschreibung so zu verstehen sind, dass diese beliebige und alle Teilbereiche daraus mit umfassen, z.B. ist die Angabe 1 bis 10 so zu verstehen, dass sämtliche Teilbereiche, ausgehend von der unteren Grenze 1 und der oberen Grenze 10 mit umfasst sind, d.h. sämtliche Teilbereich beginnen mit einer unteren Grenze von 1 oder größer und enden bei
10 einer oberen Grenze von 10 oder weniger, z.B. 1 bis 1,7, oder 3,2 bis 8,1 oder 5,5 bis 10.

Wie bereits einführend ausgeführt, wird der erfindungsgemäße Zusatz bevorzugt für Tinten, insbesondere Grafiktinten, zum Bedrucken von Glas verwendet. Derartige Tinten können aber auch zum Bedrucken von anderen Werkstoffen mit glatten Oberflächen, die ähnliche
15 Eigenschaften wie Glas aufweisen verwendet werden, beispielsweise verschiedene Kunststoffe.

Mit Ausnahme des Zusatzes besteht die Tinte aus üblichen Komponenten. So können die aus dem Stand der Technik bekannten Farbstoffe oder Pigmente verwendet werden. Insbesondere
20 werden für einen Farbdruk die Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz verwendet. Geeignete Farbstoffe sind z.B. in den voranstehend zitierten Dokumenten zum Stand der Technik genannt.

Die farbgebenden Mittel sind in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert.
25 Geeignete Lösungs- bzw. Dispersionsmittel sind verschiedene Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanole, Butanole, sowie höhere Homologe; Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, etc.; Glycole, wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin; Ester, wie, z.B. Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Amylacetat. Prinzipiell sind auch die Lösungsmittel aus dem zitierten Stand der Technik bekannt, auf den hiermit
30 verwiesen wird. Es sind aber auch Mischungen von verschiedenen Lösungsmitteln einsetzbar.

Die bekannten Tinten können weiters ein Bindemittel in Form eines Polymerharzes, beispielsweise ein Polyurethan, Harze mit Carboxyl-, Sulfon- oder Phosphonsäuregruppen,

Acrylate, Vinyl, Polyester, Amide, Phenole, Polycarbonate, Epoxide, Polyketone, etc. enthalten. Es sei auch hierzu auf den Stand der Technik verwiesen.

5 Weiters können verschieden Additive, wie z.B. Mittel zur Einstellung der Leitfähigkeit, Benetzungsmittel, Feuchthaltemittel, Entschäumer, etc. enthalten sein.

Es sei daher zu den üblichen Inhaltsstoffen von Tinten für den Tintenstrahldruck auf die zahlreiche einschlägige Literatur verwiesen, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden.

10 Der erfindungsgemäße Zusatz besteht in seiner einfachsten Ausführung aus zumindest einem Silan und zumindest einem organischen Ester der o-Kieselsäure. Das zumindest eine Silan wirkt dabei insbesondere als vernetzende Komponente und als Haftvermittler für die Tinte, der Ester wirkt als Netzbildner und ebenfalls als Haftvermittler zur Glasoberfläche.

15 Mit „Silan“ sind im Rahmen der Erfindung Verbindungen gemeint, in denen mindestens eine, üblicherweise zwei, drei oder vier Alkoxygruppen direkt über den Sauerstoff an das Silicium-Atom gebunden sind. Silane haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu hydrolysieren. Dabei bilden sich Silanole (Si-OH-Gruppen) und durch nachfolgende Kondensationsreaktionen Siloxane (Si-O-Si-Gruppen).

20 Im Rahmen der Erfindung werden Silane verwendet, die bevorzugt wasserfrei sind, wobei wasserfrei bedeutet, dass geringe Spuren von Wasser enthalten sein können, d.h. ein Restwassergehalt von maximal 1 Gew.-%, insbesondere von maximal 0.5 Gew.-%, vorhanden ist. In Abhängigkeit von der Hydrolyseempfindlichkeit der Silane sind ggf. auch Silane mit
25 größerem Wassergehalt einsetzbar.

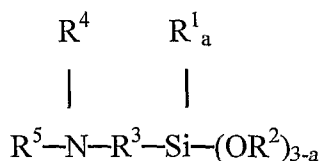
Bevorzugt werden Silane verwendet, die zumindest eine funktionelle Gruppe aufweisen, die ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Epoxidgruppen, Amingruppen, (Meth)acrylsäuregruppen oder Mercaptogruppen, wobei insbesondere solche Silane bevorzugt
30 werden, die zumindest eine funktionelle Gruppe endständig im Molekül aufweisen.

Selbstverständlich können auch Silane mit mehreren funktionellen Gruppen verwendet werden. Besonders bevorzugt wird ein Silan verwendet, das eine funktionelle Gruppe

aufweist, welche auf die funktionelle Gruppe des polymeren Bindemittels abgestimmt ist (z.B. Acrylate als funktionelle Gruppen, etc.).

Besonders bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung 3-Glycidyoxy-propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Diese können beispielsweise bei Sigma-Aldrich oder ABCR unter den genannten Bezeichnungen bezogen werden.

Es sind jedoch auch andere Silane verwendbar, beispielsweise insbesondere substituierte Alkoxysilane, wie z.B. Epoxyalkyloxysilane; Aminoalkylalkyloxysilane, wie z.B. 4-Aminopropyltriethoxysilan, [γ -(β -Aminoethyl-amino) -propyl] - trimethoxysilan; Vinyltris-(β -methoxyethoxy)-silan, (γ -Methacryloxypropyl)- trimethoxysilan, Aminosilane der Formel



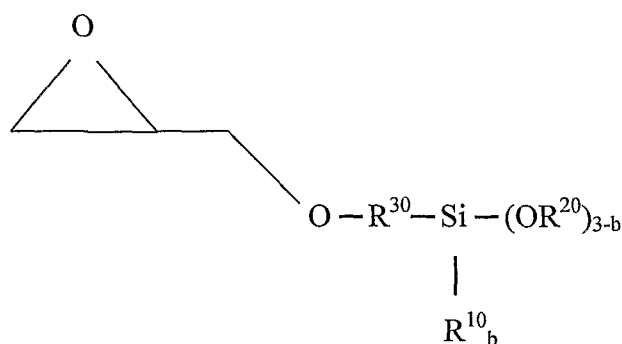
wobei R^1 , R^2 und R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, insbesondere eine Methyl-, eine Ethyl- oder eine Isopropylgruppe, R^4 und R^5 ein H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, insbesondere eine Methyl-, eine Ethyl- oder eine Isopropylgruppe. Anstelle der Alkylgruppen kann auch zumindest ein Rest durch eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen vorhanden sein. Der Index a steht für einen Wert 0, 1 oder 2, insbesondere für 0 oder 1. Bevorzugt steht a für 0.

Beispiele für derartige Aminosilane sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyltrimethoxysilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyldimethoxymethylsilan, 4-Amino-3-methylbutyltrimethoxy-silan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyldimethoxy-methylsilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyldimethoxymethylsilan, Amino-methyltrimethoxysilan, Aminomethyldimethoxymethylsilan, Aminomethylmethoxy-dimethylsilan, N-Methyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-Ethyl-3-Aminopropyl-trimethoxysilan, N-Butyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-Aminopropyl-trimethoxysilan, N-Phenyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-Amino-2-methyl-

propyltrimethoxysilan, N-Ethyl-3-Amino-2-methylpropyltrimethoxysilan, N-Ethyl-3-Aminopropyltrimethoxymethylsilan, N-Phenyl-4-Aminobutyltrimethoxysilan, N-Phenylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-Methylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-Ethylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-Propylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-Butylaminomethyltrimethoxymethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, sowie deren Analoga mit Ethoxy- oder Isopropoxygruppen anstelle der Methoxygruppen am Silicium.

In einer Ausführungsform kann das verwendete Aminosilan ein Reaktionsprodukt eines Aminosilans der voranstehend genannten Formel sein, das mindestens eine sekundäre oder primäre Aminogruppe aufweist, mit einer Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer primären oder sekundären Aminogruppe reagieren kann, beispielsweise die in dieser Beschreibung genannten Epoxysilane.

Weitere verwendbare Epoxysilane sind solche der Formel



R^{10} , R^{20} stehen hierbei für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt für eine Methyl-, Ethyl oder Propylgruppe, beispielsweise Isopropylgruppe. R^{30} steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen und b für 0, 1 oder 2, insbesondere für 0 oder 1.

Beispiele für derartige Epoxysilane sind 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

Das Mercaptosilan kann beispielsweise ein 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan oder ein 3-Mercaptopropyltriethoxysilan sein.

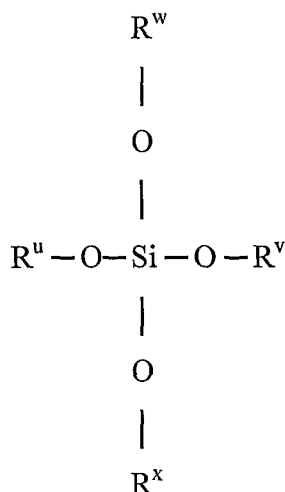
Das Silan ist in dem Zusatz in einem Mengenanteil enthalten der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 80 Gew.-%. Insbesondere ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan in einem Anteil enthalten der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%, 3-Aminopropyltriethoxysilan in einem Anteil enthalten der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-% bzw. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in einem Anteil enthalten der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 80 Gew.-%, wenn diese Silane einzeln verwendet werden.

Generell sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich sämtliche Angaben zu Mengenanteilen des Zusatzes auf die jeweilige gesamte Zusammensetzung beziehen, außer es wird speziell auf eine Abweichung hiervon hingewiesen.

Es sind auch Mischungen verschiedener Silane verwendbar, wie dies bereits angedeutet wurde. Besonders bevorzugt werden Mischungen von 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan mit 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan und/oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Wenn eine Mischung von Silanen verwendet wird, welche als funktionelle Gruppen eine Epoxid-, eine Amin- und eine Methacrylsäuregruppe aufweisen, kann ein Mengenverhältnis dieser Silane ausgewählt sein aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 0,1 : 50 und einer oberen Grenze von 1 : 1 : 1.

Neben dem zumindest einen Silan enthält der erfindungsgemäße Zusatz zumindest einen organischen Ester der o-Kieselsäure der allgemeinen Formel



wobei R^v , R^w , R^x jeweils gebildet sind durch H oder eine C_1 - C_8 Gruppe und R^u eine C_1 - C_8 Gruppe ist. Diese Reste können also durch eine Methyl-, eine Ethyl-, eine Propyl-, eine Butyl-, eine Pentyl-, eine Hexyl-, eine Heptyl- oder eine Oktylgruppe gebildet sein. Es sind sowohl die linearen als auch die verzweigten Vertreter dieser Alkylgruppen möglich. Des Weiteren können von diesen höheren homologen C-Gruppen auch die jeweils einfach oder mehrfach ungesättigten Vertreter eingesetzt werden, wobei durch die Doppelbindungen zusätzliche reaktive Zentren für die Vernetzung zur Verfügung stehen.

Besonders bevorzugt wird als Ester der o-Kieselsäure Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat oder Tetrapropylorthosilikat verwendet, um einen zumindest annähernd symmetrischen Aufbau des Netzwerkes zu erhalten.

Weitere Beispiele sind Trimethylethylorthosilikat, Dimethyldiethylorthosilikat, Methyltriethylorthosilikat, Triethylpropylorthosilikat, Diethyldipropylorthosilikat, Ethyltripropylorthosilikat, Trimethylpropylorthosilikat, Dimethyldipropylorthosilikat, Methyltripropylorthosilikat oder Mischungen daraus.

Derartige o-Silikate können beispielsweise unter den genannten Bezeichnungen bei Sigma-Aldrich oder ABCR bezogen werden. Eine Möglichkeit der Herstellung wird z.B. in Hector, A. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1745 – 1753 oder Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 810 – 818 beschrieben.

Der Anteil des zumindest einen Orthosilikats an dem erfindungsgemäßen Zusatz kann ausgewählt werden aus einem Bereich von 1 Gew.-% bis 90 Gew.-%.

Ein Teil des Esters der o-Kieselsäure kann durch ein organisches Polymer bzw. deren Monomervorstufen ersetzt sein, insbesondere durch Acrylate, Silikone, Polyurethane, Polyamidharze, Polyimidharze. Beispiele hierfür sind Methylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Di(trimethylolpropan)-tetraacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Poly(propylenglycol)diacrylat, Polyisopren-*graft*-maleinsäuremonomethylester, Poly(methylvinylether-*alt*-maleinsäuremonobutyl-ester) sowie Copolymere daraus.

Besonders bevorzugt werden Trimethylolpropantriacyrat, Di(trimethylolpropan)tetraacrylat und Trimethylolpropantrimethacrylat.

Der Anteil dieses zumindest einen Polymers an dem Zusatz kann zwischen 0,5 Gew.-% und 50 Gew.-% betragen.

Der Zusatz kann weiters zumindest ein Tensid enthalten. Als Tenside können anionische, kationische, nichtionische oder ampholytische Tenside oder deren Mischungen verwendet werden.

Beispiele für anionische Tenside sind Carboxylat-, Sulfat-, Phosphat- oder Sulfonat-Gruppen aufweisende Tenside, wie zum Beispiel Aminsäurederivate, Fettalkoholethersulfate, Fettalkoholsulfate, Seifen, Alkylphenolethoxylate, Fettalkoholethoxylate, aber auch Alkansulfonate, Olefinsulfonate oder Alkylphosphate.

Beispiele für nichtionische Tenside sind Ethoxylate, wie zum Beispiel ethoxylierte Additionsprodukte von Alkoholen, wie beispielsweise Polyoxyalkylenpolyole, Amine, Fettsäuren, Fettsäureamide, Alkylphenole, Ethanolamide, Fettamine, Polysiloxane oder Fettsäureester, aber auch Alkyl- oder Alkylphenylpolyglykolether, wie zum Beispiel Fettalkoholpolyglykolether, oder Fettsäureamide, Alkylglykoside, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate oder Trialkylaminoxide, aber auch Ester und Amide aus Poly(meth)acrylsäuren mit Polyalkylenglykolen oder Aminopolyalkylenglykole, die allenfalls einseitig mit Alkylgruppen abgeschlossen sein können.

Beispiele für kationische Tenside sind quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, wie zum Beispiel Tetraalkylammoniumsalze, N,N-Dialkylimidazolinverbindungen, Dimethyldistearylammmoniumverbindungen, oder N-Alkylpyridinverbindungen, insbesondere aber Ammoniumchloride.

5

Zu den ampholytischen Tensiden gehören amphotere Elektrolyte, so genannte Ampholyte, wie zum Beispiel Aminocarbonsäuren und Betaine.

Derartige Tenside sind kommerziell breit erhältlich.

10

Von Vorteil ist, wenn das Tensid wasserfrei ist, um die vorzeitige Hydrolyse der Silane zu vermeiden.

Der Anteil des Tensids kann ausgewählt sein aus einem Bereich von 0,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%.

15

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das Tensid gegebenenfalls auch in der Tinte enthalten sein kann, bzw. dass sowohl der Zusatz als auch die Tinte zumindest ein Tensid enthalten können.

20

Für den Fall, dass das zumindest eine Tensid im Zusatz enthalten ist, ist es zur Verbesserung der Haftung der Tinte auf Glas von Vorteil, wenn das Verhältnis von Silan zu Tensid zwischen 5:1 und 1:2 beträgt, insbesondere einen Wert zwischen 3:1 bis 2:3 aufweist.

25

Als weiteren Bestandteil kann der Zusatz zumindest einen UV-Initiator und/oder einen thermischen Initiator enthalten. Beispiele hierfür sind Irgacure[®], verschiedene Phenone, verschiedene Benzoine, usw. beziehungsweise Azobisisobutyronitril, 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitril), t-Butyl hydroperoxid, m-Chloroperbenzoesäure, Dibenzoylperoxid, Di-t-butyl peroxid, usw.

30

Dieser Initiator bzw. eine Initiatormischung daraus kann in einem Anteil von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten sein.

Der erfindungsgemäße Zusatz wird einer Tinte, insbesondere einer Grafiktinte in einem Ausmaß zwischen 5 Gew.-% und 70 Gew.-% zugesetzt.

Üblicherweise enthalten derartige Tinten auch zumindest einen Viskositätsregler. Es ist dabei von Vorteil, wenn ein Mengenverhältnis der Gesamtmenge an Viskositätsregler zur Menge an Zusatz ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 : 1 und einer oberen Grenze von 10 : 1.

Beispiele für Viskositätsregler, die allesamt kommerziell erhalten werden können, sind hochviskose organische Verbindungen, wie z.B. Polypropylenglykole, Polyethylenglykole, acrylierte oder sonstig funktionalisierten Derivate von (Poly)propylenglykolen oder (Poly)ethylenglykolen, vernetzbare und unvernetzbare Harze, Polyester, usw.

Im Folgenden werden nur einige bevorzugte Beispiele von Zusammensetzungen des erfindungsgemäßen Zusatz wiedergegeben, da es aufgrund der möglichen Zusammensetzungen im Rahmen der Erfindung den Rahmen dieser Beschreibung sprengen würde, sämtliche anzugeben.

Beispiel 1:

Einer UV-härtbaren, nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden schwarzen Graphiktinte wurden 10 Gew.-% einer 1 : 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Poly(propylenglycol)diacrylat und hochmolekularem Polypropylenglycol zugesetzt. Um eine hinreichende UV-Vernetzung während des Druckprozesses zu gewährleisten, wurden dieser erfindungsgemäßen Glastinte zusätzlich 5 Gew.-% Irgacure 819[®] beigemischt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas unter Vernetzung mittels einer Standard-UV-Lampe wurde der Glasdruck für 15 Minuten bei 250°C nachgehärtet.

Beispiel 2:

Einer nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden cyan-färbigen Graphiktinte wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Poly(propylenglycol)diacrylat und hochmolekularem Polypropylenglycol zugesetzt. Um eine hinreichende Vernetzung im thermischen Nach-/Aushärtungsschritt zu gewährleisten, wurden dieser erfindungsgemäßen Glastinte zusätzlich 5 Gew.-% Azobisisobutyronitril beigemischt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas wurde der Glasdruck für 10 Minuten bei 200°C nachgehärtet.

Beispiel 3:

Einer UV-härtbaren, nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden weißen Graphiktinte wurden 8 Gew.-% einer 1 : 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Poly(propylenglycol)diacrylat und hochmolekularem Polypropylenglycol zugesetzt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas unter Vernetzung mittels einer Standard-UV-Lampe wurde der Glasdruck für 10 Minuten bei 250°C nachgehärtet.

Beispiel 4:

Einer UV-härtbaren, nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden gelben Graphiktinte wurden 25 Gew.-% einer 1 : 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Trimethylolpropantriacrylat und Di(trimethylolpropan)tetraacrylat zugesetzt. Um eine hinreichende UV-Vernetzung während des Druckprozesses zu gewährleisten, wurden dieser erfindungsgemäßen Glastinte zusätzlich 5 Gew.-% Irgacure 819[®] beigemischt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas unter Vernetzung mittels einer Standard-UV-Lampe wurde der Glasdruck für 3 Minuten bei 250°C nachgehärtet.

Beispiel 5:

Einer nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden magenta-färbigen Graphiktinte wurden 20 Gew.-% einer 1: 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 15 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Trimethylolpropantriacyrlat und Di(trimethylolpropan)tetraacrylat zugesetzt. Um eine hinreichende Vernetzung im thermischen Nach-/Aushärtungsschritt zu gewährleisten, wurden dieser erfindungsgemäßen Glastinte zusätzlich 5 Gew.-% 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril) beigemischt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas wurde der Glasdruck für 10 Minuten bei 200°C nachgehärtet.

Beispiel 6:

Einer UV-härtbaren, nicht-wässrigen, Acrylat-basierenden schwarzen Graphiktinte wurden 10 Gew.-% einer 1: 1 : 0.5 : 0.2 Mischung aus Tetraethylorthosilikat, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan zugesetzt. Als Viskositätsregler wurden 5 Gew.-% einer 1 : 1 Mischung aus Polyisopren-*graft*-maleinsäuremonomethylester, Poly(methylvinylether-*alt*-maleinsäuremonobutylester) zugesetzt. Um eine hinreichende UV-Vernetzung während des Druckprozesses zu gewährleisten, wurden dieser erfindungsgemäßen Glastinte zusätzlich 5 Gew.-% Irgacure 819[®] beigemischt. Nach dem Druck auf Standardfensterglas unter Vernetzung mittels einer Standard-UV-Lampe wurde der Glasdruck für 15 Minuten bei 250°C nachgehärtet.

Die Beispielformulierungen wurden eine kommerziell erhältliche Tinte zugesetzt.

Der Anteil des Silan-hältigen Zusatzes betrug dabei für Beispiel 1 10 Gew.-%, für Beispiel 2 15 Gew.-%, Beispiel 3 8 Gew.-%, für Beispiel 4 25 Gew.-%, für Beispiel 5 20 Gew.-% und für Beispiel 6 10 Gew.-%.

Diese Tintenformulierungen wurden auf ein handelsübliches Glas mit einem kommerziell erhältlichen Tintenstrahldrucker aufgedruckt und mittels UV-Licht (siehe Beispiel 1, 3, 4 und 6) fixiert. Im Falle von Tintenmischungen mit thermischen Initiatoren (siehe Beispiel 2 und 5)

kann eine UV-Fixierung entfallen und eine vollständige Aushärtung im thermischen Nachbehandlungsschritt erfolgen.

Die Kratzfestigkeit der Glasdrucke wurde mittels Gitterschnitt-Test bzw. Scotch-Tape-Test
5 beprobt, wobei eine hervorragende Haftung und Kratzfestigkeit für alle Druckmuster festgestellt wurde.

Im Rahmen der Erfindung besteht die Möglichkeit, dass der Zusatz vorgemischt der Tinte
beigemischt wird, oder dass die einzelnen Komponenten der Tinte zugegeben werden.

10 Zur Erhöhung des Vernetzungsgrades besteht die Möglichkeit, dass der Tinte Initiatoren beigemengt werden, insbesondere UV- oder thermische Initiatoren, wie voranstehend ausgeführt.

15 Im Fall des Zusatzes zumindest eines thermischen Initiators kann eine Nachbehandlung bei einer Temperatur zwischen 100 °C und 250 °C durchgeführt werden, insbesondere für eine Zeit zwischen 30 Sekunden und 15 Minuten.

Für den Fall, dass ein UV-Initiator verwendet wird, wird nach dem Bedrucken eine
20 Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt, insbesondere für eine Zeit zwischen 1 Sekunde und 10 Sekunden.

Es besteht weiters die Möglichkeit, dass sowohl ein thermischer als auch ein UV-Initiator
zugesetzt werden.

25 Der Anteil des zumindest einen Initiators an der Tinte kann zwischen 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-% betragen.

Es wurde hierzu Beispiel 1 mit Irgacure 819® als Initiator wiederholt und die Messungen
30 entsprechend voranstehenden Angaben durchgeführt. Es wurde dabei festgestellt, dass unter 0.5 Gew.-% eine unzureichende Vernetzung auftritt, während bei Initiatormengen über 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-%, es zu keiner nennenswerten Verbesserung des Vernetzungsgrades kommt.

Während des Druckens von mindestens einer Farbe kann eine Fixierung der Tintentropfen durch UV-Licht oder thermisches Pinning erfolgen. Es ist bei einer hinreichenden Vorfixierung (z.B. durch UV- oder thermisches Pinning) der Tintentropfen der simultane Druck mehrerer Farben möglich.

5

Die Ausführungsbeispiele zeigen mögliche Ausführungsvarianten des Zusatzes, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass die Erfindung nicht auf die speziell beschriebenen Beispiele eingeschränkt ist, sondern vielmehr auch diverse Kombinationen der einzelnen Ausführungsvarianten untereinander möglich sind und diese Variationsmöglichkeit aufgrund der Lehre zum technischen Handeln durch gegenständliche Erfindung im Können des auf diesem technischen Gebiet tätigen Fachmannes liegt.

10

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Haftungsmittelnder Zusatz für eine Tinte zum Bedrucken von Glas umfassend zumindest ein Silan, dadurch gekennzeichnet, dass weiters zumindest ein
5 Netzwerkbildner auf Basis eines organischen Esters der o-Kieselsäure enthalten ist.
2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester der o-Kieselsäure ausgewählt ist aus einer Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{SiO}_4\text{R}^u\text{R}^v\text{R}^w\text{R}^x$, wobei R^v , R^w , R^x jeweils gebildet sind durch H oder eine $\text{C}_1\text{-C}_8$ Gruppe und
10 R^u eine $\text{C}_1\text{-C}_8$ Gruppe ist.
3. Zusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Esters der o-Kieselsäure ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 90 Gew.-%.
- 15 4. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Esters der o-Kieselsäure durch ein organisches Polymer oder dessen monomere Vorstufe ersetzt ist.
- 20 5. Zusatz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polymer ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Acrylate, Silikone, Polyurethane, Polyamidharze, Polyimidharze.
6. Zusatz nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil des organischen Polymers ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%.
- 25 7. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Silan ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Silane, die als funktionelle Gruppe eine Epoxid-, eine Amin-, eine (Meth)acrylsäure- oder eine Mercaptogruppe aufweisen.
- 30

8. Zusatz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe endständig am Silan angeordnet ist.

9. Zusatz nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Silan durch 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan und/oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan gebildet ist.

10. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des zumindest einen Silans ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 Gew.-% und einer oberen Grenze von 80 Gew.-%.

11. Zusatz nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass je ein Silan enthalten ist, das als funktionelle Gruppe eine Epoxid-, ein Amin- und eine Methacrylsäuregruppe aufweist, wobei ein Mengenverhältnis dieser Silane ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 1 : 0,1 : 50 und einer oberen Grenze von 1 : 1 : 1.

12. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein UV-Initiator und/oder ein thermischer Initiator enthalten ist.

13. Zusatz nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest eine Initiator in einem Anteil enthalten ist, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 25 Gew.-%.

14. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Tensid enthalten ist.

15. Zusatz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Tensids ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 50 Gew.-%.

16. Tinte zumindest umfassend ein Lösungsmittel, ein Bindemittel und ein Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Zusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.

17. Tinte nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz in einem Anteil enthalten ist, der ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 5 Gew.-% und einer oberen Grenze von 70 Gew.-%.

5 18. Tinte nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Viskositätsregler enthalten ist, wobei ein Mengenverhältnis der Gesamtmenge an Viskositätsregler zur Menge an Zusatz ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,5 : 1 und einer oberen Grenze von 10 : 1.

10 19. Verfahren zum Bedrucken einer Oberfläche eines Glases mit einem Tintenstrahldrucker, wobei Tinte in Form von Tröpfchen auf die Oberfläche des Glases aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Tinte nach Anspruch 16 oder 17 verwendet wird.

15 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte nach dem Auftragen auf die Oberfläche des Glases thermisch und/oder mittels UV-Strahlung fixiert oder gehärtet wird.

20 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachhärtung über eine Zeitdauer durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 30 Sekunden und einer oberen Grenze von 15 Minuten.

25 22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Nachhärtung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 100 °C und einer oberen Grenze von 250 °C.

23. Verwendung eines Zusatzes als Beimengung zu einer Tinte für den Tintenstrahldruck, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 15 ausgebildet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2009/000232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D11/10 C09D11/00 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/32789 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 10 May 2001 (2001-05-10) examples 13,21,24,25 page 3, lines 5,6 page 4, lines 8-10 page 9, line 1; claim 5 page 9, lines 6-12 page 13, lines 3-14 page 13, line 24 - page 14, line 3 page 14, lines 5-10 page 15, lines 3-10 page 17, lines 1-8 ----- -/--	1-10, 12-14, 16, 18-20,23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2009

Date of mailing of the international search report

10/11/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Johannes

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2009/000232

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FAN HONGYOU ET AL: "Rapid prototyping of patterned functional nanostructures" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, vol. 405, 4 May 2000 (2000-05-04), pages 56-60, XP002974935 ISSN: 0028-0836 figure 3; table 1 page 58, column 1, last paragraph - page 59, column 1, paragraph 1 -----	1-3,10, 14,15,23
X	EP 1 010 739 A (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21 June 2000 (2000-06-21) paragraphs [0014], [0015], [0019]; claims 1-3; examples 1-6 -----	1-10,16, 23
X	DE 195 15 756 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 31 October 1996 (1996-10-31) examples GMVT,GMP2T; table 1 page 22, lines 6-9 page 22, lines 11,12 page 21, lines 58-64 example GMVT; table 6 -----	1-5, 7-10,12, 13
A	WO 00/09332 A (REVLON CONSUMER PROD CORP [US]) 24 February 2000 (2000-02-24) the whole document -----	1-23
A	US 4 338 133 A (TOYODA TSUNEHICO ET AL) 6 July 1982 (1982-07-06) the whole document -----	1-23
A	US 2004/110868 A1 (ZHU LINFANG [US] ET AL) 10 June 2004 (2004-06-10) the whole document -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2009/000232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0132789	A	10-05-2001	AU 3610200 A	14-05-2001
			CA 2386736 A1	10-05-2001
			DE 60010326 D1	03-06-2004
			DE 60010326 T2	10-02-2005
			EP 1238024 A1	11-09-2002
			JP 2003514060 T	15-04-2003
			US 2003007050 A1	09-01-2003
			US 2003031843 A1	13-02-2003
			US 6461419 B1	08-10-2002
EP 1010739	A	21-06-2000	DE 69910157 D1	11-09-2003
			DE 69910157 T2	09-06-2004
			JP 3470624 B2	25-11-2003
			JP 2000178494 A	27-06-2000
			US 6264730 B1	24-07-2001
DE 19515756	A1	31-10-1996	NONE	
WO 0009332	A	24-02-2000	AU 5564699 A	06-03-2000
			BR 9913468 A	05-06-2001
			CA 2340918 A1	24-02-2000
			EP 1121246 A1	08-08-2001
			JP 2002522341 T	23-07-2002
			US 6562172 B1	13-05-2003
US 4338133	A	06-07-1982	DE 3120534 A1	09-06-1982
			GB 2088402 A	09-06-1982
			JP 1257112 C	29-03-1985
			JP 57090068 A	04-06-1982
			JP 59028591 B	13-07-1984
US 2004110868	A1	10-06-2004	AU 2003289979 A1	30-06-2004
			CN 1748007 A	15-03-2006
			DE 60320683 T2	10-06-2009
			WO 2004053002 A1	24-06-2004
			EP 1581596 A1	05-10-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2009/000232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09D11/10 C09D11/00 C09D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/32789 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Beispiele 13,21,24,25 Seite 3, Zeilen 5,6 Seite 4, Zeilen 8-10 Seite 9, Zeile 1; Anspruch 5 Seite 9, Zeilen 6-12 Seite 13, Zeilen 3-14 Seite 13, Zeile 24 - Seite 14, Zeile 3 Seite 14, Zeilen 5-10 Seite 15, Zeilen 3-10 Seite 17, Zeilen 1-8 ----- -/--	1-10, 12-14, 16, 18-20,23



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitt, Johannes

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FAN HONGYOU ET AL: "Rapid prototyping of patterned functional nanostructures" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, Bd. 405, 4. Mai 2000 (2000-05-04), Seiten 56-60, XP002974935 ISSN: 0028-0836 Abbildung 3; Tabelle 1 Seite 58, Spalte 1, letzter Absatz - Seite 59, Spalte 1, Absatz 1 -----	1-3,10, 14,15,23
X	EP 1 010 739 A (SHINETSU CHEMICAL CO.[JP]) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Absätze [0014], [0015], [0019]; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-6 -----	1-10,16, 23
X	DE 195 15 756 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Beispiele GMVT,GMP2T; Tabelle 1 Seite 22, Zeilen 6-9 Seite 22, Zeilen 11,12 Seite 21, Zeilen 58-64 Beispiel GMVT; Tabelle 6 -----	1-5, 7-10,12, 13
A	WO 00/09332 A (REVLON CONSUMER PROD CORP [US]) 24. Februar 2000 (2000-02-24) das ganze Dokument -----	1-23
A	US 4 338 133 A (TOYODA TSUNEHICO ET AL) 6. Juli 1982 (1982-07-06) das ganze Dokument -----	1-23
A	US 2004/110868 A1 (ZHU LINFANG [US] ET AL) 10. Juni 2004 (2004-06-10) das ganze Dokument -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/AT2009/000232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0132789	A	10-05-2001	AU 3610200 A 14-05-2001
		CA 2386736 A1 10-05-2001	
		DE 60010326 D1 03-06-2004	
		DE 60010326 T2 10-02-2005	
		EP 1238024 A1 11-09-2002	
		JP 2003514060 T 15-04-2003	
		US 2003007050 A1 09-01-2003	
		US 2003031843 A1 13-02-2003	
		US 6461419 B1 08-10-2002	
EP 1010739	A	21-06-2000	DE 69910157 D1 11-09-2003
		DE 69910157 T2 09-06-2004	
		JP 3470624 B2 25-11-2003	
		JP 2000178494 A 27-06-2000	
		US 6264730 B1 24-07-2001	
DE 19515756	A1	31-10-1996	KEINE
WO 0009332	A	24-02-2000	AU 5564699 A 06-03-2000
		BR 9913468 A 05-06-2001	
		CA 2340918 A1 24-02-2000	
		EP 1121246 A1 08-08-2001	
		JP 2002522341 T 23-07-2002	
		US 6562172 B1 13-05-2003	
US 4338133	A	06-07-1982	DE 3120534 A1 09-06-1982
		GB 2088402 A 09-06-1982	
		JP 1257112 C 29-03-1985	
		JP 57090068 A 04-06-1982	
		JP 59028591 B 13-07-1984	
US 2004110868	A1	10-06-2004	AU 2003289979 A1 30-06-2004
		CN 1748007 A 15-03-2006	
		DE 60320683 T2 10-06-2009	
		WO 2004053002 A1 24-06-2004	
		EP 1581596 A1 05-10-2005	