



(10) **DE 10 2015 015 143 A1** 2017.06.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 015 143.6**

(22) Anmeldetag: **25.11.2015**

(43) Offenlegungstag: **01.06.2017**

(51) Int Cl.: **C09D 11/101** (2014.01)

C09D 11/30 (2014.01)

B41J 2/01 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Durst Phototechnik Digital Technology GmbH,
Lienz, AT**

(74) Vertreter:

Kempkens, Anke, 86899 Landsberg, DE

(72) Erfinder:

**Grießer, Thomas, Sankt Peter-Freienstein,
AT; Edler, Matthias, Gratwein-Straßengel, AT;
Mostegel, Florian, Graz, AT; Roth, Meinhart,**

**Graz, AT; Samusjew, Aleksandra, Wien, AT;
Österreicher, Andreas, Leoben, AT; Billiani,
Janine, Graz, AT; Piock, Richard, Dr., Bruneck, IT;
Lenz, Sebastian, Thal-Assling, AT**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	60 2004 006 908	T2
US	2012 / 0 288 972	A1
US	2015 / 0 064 417	A1
WO	2013/ 034 880	A2
JP	2008- 214 607	A

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hybridtinte auf Wasserbasis sowie Verfahren zur Herstellung eines mit dieser Tinte gedruckten Artikels**

(57) Zusammenfassung: Hybridtinte auf Wasserbasis umfassend als Komponenten (a) Wasser, (b) UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, (c) ein Feuchthaltemittel, (d) einen radikalbildenden Photoinitiator, wobei die Hybridtinte, wobei diese weiter (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen umfasst.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Tinten auf Wasserbasis, insbesondere der Tintenstrahldruck-Tinten und betrifft eine Hybridtinte auf Wasserbasis umfassend als Komponenten (a) Wasser, (b) ein UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, (c) ein Feuchthaltemittel, (d) einen radikalbildenden Photoinitiator, wobei die Hybridtinte weiter (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen umfasst.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mit der erfindungsgemässen Hybridtinte gedruckten Artikels.

[0003] An dieser Stelle sollen vorab einige in diesem Dokument verwendete Begriffe definiert werden: Wenn im Rahmen dieser Beschreibung von einem Oligomer gesprochen wird, so ist damit ein Molekül mit einer Molekülmasse im Bereich zwischen einschliesslich 1.000 und einschliesslich 10.000 zu verstehen. Wird hingegen im Rahmen dieser Beschreibung von einem Polymer gesprochen, so ist damit ein Molekül mit einer Molekülmasse grösser 10.000 zu verstehen.

[0004] Das Prozentzeichen „%“ wird in der Beschreibung im Sinne von Gewichtsprozenten gebraucht.

[0005] Wenn im Rahmen dieser Beschreibung der Begriff „mit Wasser mischbar“ verwendet wird, so ist damit gemeint, dass eine davon betroffene Komponente teilweise oder vollständig in Wasser löslich ist. Wird hingegen im Rahmen dieser Beschreibung der Begriff „in Wasser dispergierbar“ benutzt, so ist damit gemeint, dass eine davon betroffene Komponente in Wasser nicht oder kaum löslich ist.

[0006] Wird im Rahmen dieser Beschreibung von einer „Komponente“ gesprochen, so ist darunter die Reinkomponente gemeint.

[0007] Tinten auf Wasserbasis mit UV-härtenden Harzen und Acrylatmonomeren sind in der Druckindustrie ein zunehmend diskutiertes Thema. Derartige Tinten ermöglichen es gegenüber den üblichen UV-Tinten auf Acrylatbasis, die zu einem Grossteil aus einem oder mehreren Monomeren bestehen, dünnere gehärtete Tintenfilme auf ein Substrat zu realisieren, wodurch teures Acrylatmonomer als Ausgangsmaterial eingespart werden kann.

[0008] Die EP 1036831 A1 offenbart beispielsweise eine derartige Tinte auf Wasserbasis mit einem UV-härtenden Harz und einem Acrylatmonomer, die in einem Tintenstrahldrucker zum Einsatz kommt. Diese Tinte umfasst ein Urethanoligomer, ein Monomer mit einer tri- oder höherfunktionellen reaktiven Gruppe, einen Fotopolymerisationsstarter, ein Farbmittel und ein wässriges Lösungsmittel, wobei das Monomer ein Acrylatmonomer auf Basis von Trimethylolpropan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol ist.

[0009] Darüber hinaus offenbart dieses Dokument in den angeführten Beispielen ein Aufzeichnungsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt Tröpfchen dieser Tinte auf ein Substrat gedruckt werden. In einem zweiten Schritt werden die Tröpfchen bei einer bestimmten Temperatur getrocknet, um das wässrige Lösungsmittel zu entfernen und anschliessend in einem dritten Schritt werden die Tröpfchen mit UV-Licht bestrahlt, um die UV-Komponenten der Tinte zu härten.

[0010] Ausserdem offenbart dieses Dokument in der Beschreibung ein Aufzeichnungsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt Tröpfchen dieser Tinte auf ein Substrat gedruckt werden. In einem zweiten Schritt werden die Tröpfchen mit UV-Licht bestrahlt, um die UV-Komponenten der Tinte zu härten und in einem dritten Schritt werden die Tröpfchen bei einer bestimmten Temperatur getrocknet, um das wässrige Lösungsmittel zu entfernen.

[0011] Die WO 2013034880 A2 beschreibt eine ähnliche Tinte auf Wasserbasis umfassend die Komponenten i) Polyurethan mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, ii) ein wasserlösliches Triacrylat, iii) ein Farbmittel, iv) eine Flüssigkeit umfassend Wasser und ein organisches Lösungsmittel, v) optional einen Photoinitiator, vi) optional ein Tensid, wobei der Anteil der Komponente iv) grösser ist als die restlichen Komponenten der Tinte zusammen. Darüber hinaus offenbart das Dokument ein Verfahren zum Bedrucken eines Substrats mit dieser Tinte, wobei in einem ersten Schritt die Tinte getrocknet wird und in einem zweiten Schritt mit UV-Licht bestrahlt, um die UV-Komponenten der Tinte zu härten.

[0012] Die DE 60 2004 006 908 T2 beschreibt eine Tinte auf Wasserbasis für eine Tintenstrahlzeichnung umfassend Wasser, ein mit Wasser mischbares Harz; und ein wasserlösliches UV-härtbares Befeuchtungsmittel, das aus einem Polyalkylenglycolacrylat, Polyetheracrylat, einem hoch ethoxylierten Derivat von Acrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethertriacrylat, ethoxyliertem Trimethylolpropantriacrylat oder irgendeiner Kombination derselben ausgewählt ist. Verfahrensgemäss werden derartige Tinten in einem ersten Schritt auf ein zu bedruckendes Substrat aufgetragen, in einem zweiten Schritt erwärmt, um das Wasser zu entfernen und in einem dritten Schritt mit UV-Strahlung gehärtet.

[0013] Die EP 1 792 956 B1 offenbart eine durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen härtbare Zusammensetzung auf Wasserbasis umfassend: i) Wasser, ii) ein ethylenisch ungesättigtes Oligomer, iii) ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Harz, das neutralisierte saure oder basische funktionelle Gruppen enthält, welches ein oberflächenaktives Material ist, das chemisch hydrophile und hydrophobe Strukturen eingliedert; wobei die resultierende Zusammensetzung eine einphasige Lösung ist, die keinen Photoinitiator enthält.

[0014] Die EP 2 703 459 B1 offenbart ein Verfahren zum Bilden eines Druckwerks, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst: i) Bereitstellen einer lichthärtenden Tintenzusammensetzung, die ein Farbmittel, Wasser, einen Photoinitiator, eine UV-härtende Polyurethandispersion, ein hydrophob strahlungshärtendes Monomer und ein wasserlösliches oder wassermischbares strahlungshärtendes Monomer enthält; ii) Bereitstellen eines Mediensubstrats; iii) Aufsprühen eines Strahls von Tröpfchen der lichthärtenden Tintenzusammensetzung auf das Mediensubstrat; iv) Pinning der Tintenstrahlzusammensetzung, sobald diese auf das Mediensubstrat gedruckt ist; v) Trocknen der Tintenzusammensetzung; vi) Anwenden von Lichtenergie auf die Tintenzusammensetzung, wobei die Lichtenergie einen Frequenz- und Energiepegel hat, der zum Härten der lichthärtenden Tintenzusammensetzung geeignet ist.

[0015] Die obigen Tinten auf Wasserbasis ermöglichen zwar die Realisierung von dünneren gehärteten Filmen. Allerdings liegt nach der Härtung derselben in der Regel noch ein Restanteil an nicht umgesetztem, d. h. nicht gehärtetem, Photoinitiator und/oder UV-härtendem Monomer und/oder UV-härtendem Oligo- und/oder Polymer vor.

[0016] Es wäre wünschenswert eine Tinte auf Wasserbasis zur Verfügung zu haben, die einerseits sich die Vorteile der oben genannten Tinten zu nutze macht und andererseits darüber hinaus mit der Tintenfilme realisiert werden können, die nach deren Härtung einen zumindest geringeren Restanteil an zumindest einer nicht umgesetzten UV-härtenden Komponente aufweist.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin das Problem an der Wurzel zu packen, indem eine Hybridtinte auf Wasserbasis bereitgestellt wird, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten Tinten auf Wasserbasis in ihrer Komposition einen geringeren UV-härtenden Anteil aufweist.

[0018] Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung einer Hybridtinte auf Wasserbasis gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 erfüllt, welche als Komponenten (a) Wasser, (b) ein UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, (c) ein Feuchthaltemittel, (d) einen radikalbildenden Photoinitiator umfasst, wobei die Hybridtinte weiter (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen umfasst.

[0019] Die Unteransprüche beschreiben bevorzugte Varianten des erfinderischen Verfahrens.

[0020] Erfindungsgemäss ermöglicht die Zugabe des thermisch-härtenden Oligo- und/oder Polymers mit komplementären funktionellen Gruppen den UV-härtenden Anteil einer Tinte zurückzufahren, sodass beim Verarbeitungsprozess die UV-Härtung für die Hybridtinte keine so große Rolle mehr spielt.

[0021] Eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemässen Hybridtinte umfasst als weitere Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei.

[0022] Hybridtinten gemäß einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können einen kleineren Anteil am radikalbildenden Photoinitiator im Vergleich zu einer ähnlichen Tinte auf Wasserbasis ohne thermisch-härtende Komponente enthalten. Die Reduktion dieses Anteils kann Hand in Hand gehen mit der Reduktion des Anteils am Monomer und/oder des Anteils am UV-härtendem Oligo- und/oder Polymer. Das macht die erfindungsgemässe Hybridtinte umweltfreundlicher und für den Lebensmittelverpackungsdruck besonders interessant, da hier zunehmend strengere behördliche Vorschriften eingehalten werden müssen.

[0023] Beispielsweise darf gemäß der Verordnung (EG) Nr. 2023/2206 der Kommission vom 22. Dezember 2006 eine bedruckte Fläche nicht direkt mit Lebensmitteln in Berührung kommen, wobei zusätzlich die Druckfarbenbestandteile ins Lebensmittel nicht in Konzentrationen übergehen dürfen, die zu Substanzwerten in dem betreffenden Lebensmittel führen, die nicht mit den Anforderungen von Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 in Einklang stehen.

[0024] Bekanntlich gehört nun aber eine Vielzahl der käuflichen radikalbildenden Photoinitiatoren neben den in der Regel naturgemäß migrationsfreudigen Monomeren genau zu den oben genannten Druckfarbenbestandteilen, die aus dem Verpackungsmaterial ins Lebensmittel gelangen können, sodass es oft zu einer Kontamination des verpackten Lebensmittels kommt. Der Übergang dieser Bestandteile kann auf zweierlei Wegen erfolgen:

Erstens, die Kontamination erfolgt durch Migration der Druckfarbenbestandteile von der Druckfarbe durch das Trägermaterial hindurch (indirekte Weg) und/oder zweitens infolge eines Abklatschens im Stapel- oder im Rollenwickel-verpackungsmaterial (direkter Weg), sodass diese Bestandteile wieder auf die dem Lebensmittel zugewandten Seite des Verpackungsmaterials gelangen.

[0025] Für Direktverpackungen, bei denen Lebensmittel, insbesondere flüssige Lebensmittel wie beispielsweise Milch, direkt mit der Innenwand des Verpackungsmaterials in Berührung kommen, ist die Wahl der Drucktinte mit besonderer Sorgfalt zu wählen, damit die gesetzlichen Bestimmungen eingehalten werden können. Dies gilt insbesondere für jene Fälle, wo die Verpackung eine nicht immer ausreichend wirksame Barriere für migrierende UV-Tintenbestandteile ist.

[0026] Obwohl die Druckfarbenbestandteile oft nur in Konzentrationen in Lebensmittel übergehen, die im ppb Bereich liegen, kann dadurch bereits die gesetzlich zugelassene Konzentration überschritten und die menschliche Gesundheit gefährdet werden.

[0027] Mit Hybridtinten gemäß einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann nun das Risiko einer Kontamination durch UV-Komponenten zumindest teilweise verringert werden. Das wiederum erhöht die Lebensmittelqualität und letzten Endes die Konsumentensicherheit.

[0028] Neben dem vorteilhaften gesundheitlichen Aspekt hat sich ausserdem gezeigt, dass die erfindungsgemässen Hybridtinten gemäss einigen Ausführungsformen eine ähnliche oder höhere Lagerstabilität im Vergleich zu den bisher bekannten Tinten auf Wasserbasis aufweisen.

[0029] Hybridtinten gemäß einigen Ausführungsformen können ausserdem eine ähnliche oder höhere „Open Time“ wie die bisher verwendeten Tinten auf Wasserbasis aufweisen. Mit „Open Time“ bezeichnet man jenen Zeitintervall zwischen zwei Druckaufgaben, während dessen kein Drucken stattfindet und nach dessen noch alle Düsen einwandfrei funktionieren. Einwandfrei bedeutet hier, dass die betroffenen Düsen durch die Tinte keine Verstopfung oder Teilverstopfung erleidet haben und auf Grund dessen kein Purge-Schritt erforderlich ist, der Zeit kosten würde. In dem sogenannten „Purge-Schritt“ werden alle Düsen der Druckköpfe ein- oder mehrmals aktiviert, um diese sicher freizuspülen.

[0030] Wie oben beschrieben, umfasst die erfinderische Hybridtinte mehrere Komponenten, auf welche an dieser Stelle näher eingegangen wird.

[0031] Wasser (Komponente (a)) dient als Trägervehikel und/oder als Lösungsmittel für die übrigen Tintenkomponenten. Das Wasser kann reines Wasser sein, welches beispielsweise durch einen Ionenaustauscher oder Ultrafiltration oder Umkehrosmose erhalten wurde. Die Gesamtmenge an Wasser errechnet sich aus der Summe der direkt zugesetzten Menge an Wasser als Komponente (a) und der indirekt zugesetzten Menge aus den jeweiligen Produkten, die die übrigen Komponenten enthalten können.

[0032] Die Gesamtmenge an Wasser variiert zwischen 20 und 70% und nimmt einen Anteil an der Tinte von bevorzugt > 40%, besonders bevorzugt > 50% ein.

[0033] Das UV-härtende Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen (Komponente (b)) besitzt mehrere radikalisch polymerisierbare Gruppen, die unter Einwirkung von UV-Strahlung Vernetzungsreaktionen eingehen, wobei in der Regel ein radikalbildender Photoinitiator die Vernetzungsreaktion initiiert.

[0034] Diese Komponente ist in Wasser dispergierbar oder mit Wasser mischbar. Geeignete Komponenten (b) sind beispielsweise in den Produkten Alberding LUX 399 oder Bayhydrol UV XP 2775 enthalten.

[0035] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Hybridtinte ist das UV-härtende Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen ein Oligo- und/oder Polyurethanacrylat.

[0036] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Komponente (b) in der Hybridtinte als dispergierte Partikel mit einer Partikelgrössenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ vor.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge an UV-härtenden Oligo- und/oder Polymer in der Tinte 2% bis 40%, vorzugsweise zwischen 5 und 25%.

[0038] Das Feuchthaltemittel (Komponente (c)) verhindert das rasche Eintrocknen der Tinte, insbesondere an Düsenöffnungen von Druckköpfen eines Tintenstrahldruckers. Das Feuchthaltemittel ist vorzugsweise irgendeine wasserlösliche organische Verbindung mit einem Siedepunkt von vorzugsweise über 160°C , besonders bevorzugt über 170°C . Geeignete Feuchthaltemittel für die Hybridtinte sind beispielsweise Ethylenglykole, Glycerin, 1,6-Hexandiol, Propylenglykol, Pyrrolidin-2-on, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,3-Propanediol, Polyethylenglykol (PEG 200, PEG 400), Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Glykoether wie beispielsweise Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonobutylether.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Menge an Feuchthaltemittel in der Tinte 2 bis 40%, vorzugsweise zwischen 5 und 30%.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Feuchthaltemittel mindestens zwei wasserlösliche organische Verbindungen mit einem Siedepunkt von vorzugsweise über 160°C , besonders bevorzugt über 170°C .

[0041] Gemäss einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist das Feuchthaltemittel ein UV-härtendes Feuchthaltemittel, welches jeweils eine oder mehrere UV-härtende ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist.

[0042] Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist das Feuchthaltemittel ein thermisch-härtendes Feuchthaltemittel, welches jeweils eine oder mehrere thermisch-härtende komplementäre funktionelle Gruppen aufweist.

[0043] Ein Feuchthaltemittel kann genauso aus Mischungen aus zumindest einem nicht-härtenden und zumindest einem UV- oder thermisch-härtenden Feuchthaltemittel bestehen.

[0044] Der radikalbildende Photoinitiator (Komponente (d)) dient dazu die Polymerisationsreaktion zu initiieren.

[0045] Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Phenylhydroxyketone wie beispielsweise 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl(2-hydroxy-2-methylpropyl)keton, Thioxanone wie beispielsweise Isopropylthioxanthon, Benzophenone (4-4'-Bisdiethylamino-benzophenon), Alkylbenzophenone, halogenierte Benzophenone (4-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon), Anthraquinone, Anthrone (9(10H)-Anthracenon), Benzoin, Benzil und Benzil-Derivate, wie beispielsweise Benzildimethylketal, Phosphinoxide oder Phosphinsulfide, wie beispielsweise Bisacylphosphinoxid und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphineoxid sein. Weitere geeignete und kommerziell verfügbare Photoinitiatoren sind beispielsweise Irgacure 2959, Irgacure 819DW, Irgacure TPO-L, Irgacure 184, Irgacure 907, Irgacure 500, Irgacure 127, Irgacure 1173 (alle BASF), APi-180 (Shenzhen UV-ChemTech), Q-BPQ (3B Scientific).

[0046] Gemäss einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge am radikalbildenden Photoinitiator in der Tinte 0,1 bis 5%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3,0%.

[0047] Das thermisch-härtende Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen (Komponente (e)) geht unter ausreichender thermischer Einwirkung Vernetzungsreaktionen ein. Dabei nehmen die komplementären funktionellen Gruppen an der thermischen Vernetzungsreaktion teil.

[0048] Wenn im Rahmen dieser Beschreibung von einer komplementären funktionellen Gruppe gesprochen wird, so ist darunter eine reaktive funktionelle Gruppe zu verstehen, die eine Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion eingehen kann. Indessen ist darunter nicht eine reaktive funktionelle Gruppe zu verstehen, bei der eine homolytische Spaltung durch UV-Bestrahlung erfolgt, um in Folge dessen eine Vernetzungsreaktion eingehen zu können.

[0049] Das oder die betroffenen thermisch-härtenden Oligo- und/oder Polymere sind unter thermischer Einwirkung selbstvernetzend und/oder fremdvernetzend.

[0050] Diese Oligo- und/oder Polymere können beispielsweise Carbamat- und/oder Allophanat- und/oder Isocyanatgruppen und/oder zu den vorgenannten Gruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen. Geeignete reaktive funktionelle Gruppen sind beispielsweise isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, wie Thiol-, Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

[0051] Geeignete thermisch-härtende Oligo- und/oder Polymere sind beispielsweise in den Produkten JON-CRYL® 538, JoncrylECO2177, JoncrylHPD96DMEA, oder Alberdingk® AC 2523 enthalten.

[0052] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Hybridtinte ist das thermisch-härtende Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen ein entsprechendes Acrylat und/oder ein Urethanacrylat.

[0053] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Komponente (e) in der Hybridtinte als dispergierte Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ vor.

[0054] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung variiert die relative Menge an thermisch-härtendem Oligo- und/oder Polymer in der Tinte zwischen 2 und 30%, vorzugsweise zwischen 2 und 20%.

[0055] Der Hybridtinte kann, wie oben beschrieben, als Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise zumindest drei, umfassen, welches als Vernetzungsmittel für das UV-härtende Oligo- und/oder Polymers mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen dient.

[0056] Das Monomer ist vorzugsweise mit Wasser mischbar. Geeignete Monomere sind beispielsweise Alkoxylierte triacrylate, Glyceryltriacrylat, Trimethylolpropanetriacrylat, Pentaerythroltriacrylat oder Dipentaerythrolpolyacrylat (mit mindestens drei Acrylfunktionelle Gruppen). Gemäss einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt die Menge an vernetzendem Monomer in der Tinte 0,1 bis 10%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 6%.

[0057] Die Hybridtinte kann ein Farbmittel (Komponente (g)) umfassen. Das Farbmittel dient als farbgebende Komponente. Dieses kann ein anorganischer oder organischer Farbstoff sein. Weiter kann das Farbmittel ein anorganisches oder organisches Farbpigment sein. Die Hybridtinte kann als Farbmittel ein Farbstoff und/oder Farbpigment umfassen.

[0058] Wenn im Rahmen dieser Beschreibung von Farbstoffen gesprochen wird, so sind darunter mit Wasser mischbare Farbmittel gemeint. Hingegen wird im Rahmen dieser Beschreibung von Farbpigmente gesprochen, so sind darunter in Wasser dispergierbare Farbmittel gemeint. Als Farbmittel können auch Metall-Ligand Komplexe zum Einsatz kommen. Geeignete Farbmittel sind beispielsweise Farbmittel vom Unternehmen Clariant International AG wie beispielsweise HostaJet Black O-PT, HostaJet Cyan BG-PT, HostaJet Magenta E-PT, HostaJet Yellow 4G-PT.

[0059] Werden unlösliche Farbmittel als Komponente (g) eingesetzt, die als dispergierte Farbpigmente in der Hybridtinte vorliegen, gilt bevorzugt, dass die Partikel der entsprechenden Pigmente eine Partikelgrößenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ aufweisen.

[0060] Gemäss einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt die relative Menge am Farbmittel in der Tinte zwischen 1 bis 10%, vorzugsweise zwischen 1 und 6%.

[0061] Der Tinte kann zusätzlich ein Gleit- und/oder Verlaufsadditiv (Komponente (h)) beigemischt werden, welches oder welche dazu dienen die Oberflächenspannung der Hybridtinte zu reduzieren. Geeignete Gleit- und/oder Verlaufsadditive sind beispielsweise Byk 347, Byk 333 oder TegoTwin4100. Gemäss einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt die relative Menge an Gleit- und/oder Verlaufsadditiv in der Tinte zwischen 0,01% bis 5%, bevorzugt zwischen 0,05 und 2,0%.

[0062] Ein Dispergieradditiv kann zur Hybridtinte dazugegeben werden. Das Dispergiermittel (Komponente (i)) fördert wie bekannt die Benetzung und Stabilisierung von unlöslichen Partikeln und verhindert so das Auf- und Ausschwimmen sowie das Absetzen der jeweils vorhandenen Partikel, wodurch beispielsweise im Falle von Farbpartikeln eine hohe Konstanz von Farbort und Farbstärke bei Lagerung oder Zirkulation erhalten bleibt.

[0063] Der Tinte kann ein Entschäumer (Komponente (j)) beigemischt werden, der die Funktion hat sowohl die Schaumbildung zu verhindern als auch bereits gebildeten Schaum zu zerstören.

[0064] Als Entschäumer können beispielsweise Siloxane zum Einsatz kommen. Siloxanfreie Entschäumer können ebenfalls benutzt werden.

[0065] Die Hybridtinte kann eine Tintenstrahl-drucktinte sein. Bei einer Tintenstrahl-drucktinte gilt bevorzugt, dass diese eine Viskosität in einem Bereich zwischen etwa 3 bis etwa 20 mPa·s bei einer Temperatur zwischen 20 und 50°C aufweist.

[0066] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird die Hybridtinte als Hybridtinte umfassend

(a) 20 bis 70%,	bevorzugt 40 bis 70%	Komponente (a),
(b) 02% bis 40%,	bevorzugt 05 bis 25%	Komponente (b),
(c) 02 bis 40%,	bevorzugt 05 bis 30%	Komponente (c),
(d) 0,1 bis 05%,	bevorzugt 0,5 bis 3,0%	Komponente (d),
(e) 02 bis 30%,	bevorzugt 02 bis 20%	Komponente (e),

und optional zumindest einer der Komponenten:

(f) 0,1 bis 10%,	bevorzugt 0,1 bis 06%	Komponente (f),
(g) 01 bis 10%,	bevorzugt 01 bis 06%	Komponente (g),
(h) 0,01 bis 05%,	bevorzugt 0,05 bis 2,0%	Komponente (h),

bereitgestellt,
wobei die Gesamtwasser-Menge in der Tinte > 50% beträgt.

[0067] Die Komponenten (b) und (e) der Hybridtinte können auch als Einzelkomponente (z) vorliegen, dergestalt, dass das entsprechende Oligo- und/oder Polymer sowohl mit UV-härtenden ethylenisch ungesättigte Gruppen als auch mit thermisch-härtenden komplementären funktionellen Gruppen ausgestattet ist.

[0068] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Komponente (z) in der Hybridtinte als dispergierte Partikel mit einer Partikelgrössenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ vor.

[0069] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung variiert die relative Menge an der Komponente (z) in der Tinte zwischen 2 und 40%.

[0070] Die Hybridtinte kann zusätzlich zumindest eine weitere Komponente (b) und/oder zumindest eine weitere Komponente (e) und/oder zumindest eine weitere Einzelkomponente (z) umfassen.

[0071] In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Hybridtinte weiter (I) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei komplementären funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei.

[0072] Zur Herstellung eines gewünschten Artikels mit der Hybridtinte kann das erfindungsgemässe Verfahren angewendet werden, welches folgende Schritte umfasst:

- a) bereitstellen eines Substrats,
- b) bereitstellen einer erfindungsgemässen Hybridtinte auf Wasserbasis,
- c) auftragen von Tropfen der Hybridtinte auf das Substrat,
- d) zumindest teilweise Härten der UV-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer UV-Strahlungsquelle, wobei in einem Schritt
- e) ein zumindest teilweise Härten der thermisch-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer NIR und/oder IR-Strahlungsquelle erfolgt, wobei in Schritt e) Wasser und Feuchthaltemittel zumindest teilweise mit entfernt werden.

[0073] Die Unteransprüche beschreiben bevorzugte Varianten des erfinderischen Verfahrens.

[0074] Im Unterschied zu den im Stand der Technik bekannten Tinten auf Wasserbasis, die nur mit UV-Licht härtbar sind, erfolgt die Härtung der vorliegenden Hybridtinte in zwei Schritten, die zwei unterschiedlichen Härungsmechanismen zugrunde liegen, nämlich der UV-Härtung und der thermischen Härtung.

[0075] Die Reihenfolge des UV-Härtungs-Schrittes und des thermischen-Härtungs-Schrittes kann unerheblich sein, wenn es lediglich einzig und allein um die Erreichung bestimmter Haftungskennwerte und Kratzfestigkeitskennwerte eines auf einem Substrat aufgetragenen Tintenfilms geht.

[0076] Es hat sich gezeigt, dass bei Hybridtinten gemäß einigen bevorzugten Ausführungen unabhängig von der Reihenfolge der Härtungsschritte ähnliche bzw. geringfügig voneinander abweichende Ergebnisse bei Haftung und Kratzfestigkeit eines auf einem Substrat aufgetragenen Tintenfilms erzielt werden konnten.

[0077] Für das Gesamtergebnis eines auf ein Substrat mit der Hybridtinte mittels eines Tintenstrahldruckers gedruckten Druckbildes ist die Reihenfolge jedoch sehr wohl entscheidend.

[0078] Der Fachmann hat in diesem Zusammenhang dabei zu beachten, dass unterschiedliche Faktoren das Gesamtergebnis, insbesondere die Qualität des erhaltenen Druckbildes, der auf ein Substrat gefertigt wird, beeinflussen. Hierzu gehören unter anderem die Tinten-Farbe und die Zeit in der die auf dem Substrat aufgetragene Tinte einer UV- und NIR und/oder IR-Strahlungsquelle bei einer vorbestimmten Intensität ausgesetzt wird.

[0079] Es ist allgemein bekannt, dass sich schwarze Substrate bei Sonneneinstrahlung wesentlich stärker aufheizen als weiße. Die Ursache liegt unter anderem in der Wechselwirkung des betroffenen Substrats mit der nahen Infrarotstrahlung (NIR), die sich jedoch nicht ausschließlich auf die Absorption der elektromagnetischen Strahlung beschränkt, bei der die elektromagnetischen Wellen in Wärme umgewandelt werden, sondern auch auf die Wärmestrahlung der Oberfläche, also der Emission im fernen Infrarot.

[0080] Wird nun im erfindungsgemässen Verfahren ein mit einer Hybridtinte bedrucktes Substrat einer NIR-Strahlung ausgesetzt, so erfolgt die Bestrahlung in der Regel frontseitig auf das bedruckte Substrat, d. h. es erfolgt eine direkte Bestrahlung der Tinte. Die Frontseite ist dabei die mit der Tinte bedruckte Seite des Substrats, welche auf die Strahlungsquelle blickt und hin zur Strahlungsquelle den kürzesten Weg aufweist.

[0081] Die frontseitige Bestrahlung der Hybridtinte entfaltet naturgemäss die grösste Wirkung, da sie ohne Zwischenbarriere und somit verlustfrei auf die Tinte trifft. Dadurch ist es möglich die Hybridtinte auf dem Substrat innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne thermisch zu behandeln. Erfolgt die Bestrahlung hingegen von der Rückseite eines Substrats, so gelangt abhängig von der Substratstärke entweder nur ein Bruchteil der ursprünglichen Strahlungsintensität oder überhaupt keine Strahlung bis in die Hybridtinte. Bekanntlich geht die Schwächung der Strahlungsintensität unter anderem in Abhängigkeit der Dicke des Materials einher.

[0082] Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht somit eine Vielzahl an Artikeln herzustellen, da die thermische Härtung frontseitig erfolgt, sodass die Stärke bzw. Dicke des Substrats keine Rolle spielt. Geeignete Substrate sind beispielsweise Kartonagen, Aluminium, Kunststoffplatten, Holzplatten, MDF-Platten, Verpackungsmaterialien, Plastikfolien.

[0083] Hingegen ist Vorsicht geboten, wenn hitzeempfindliche Substrate zum Einsatz kommen. Wie oben dargelegt erhitzen sich Druckfarben mit dunklen Farbtönen rascher als hellere Farbtöne, sodass in solchen Fällen die Zeitspanne als auch die Intensität der NIR und/oder IR-Strahlung so gewählt werden soll, dass das Substrat keine Schäden davon trägt. Eine Überhitzung kann zu einer unerwünschten oder gar irreversiblen Ausdehnung und somit Verzerrung des Druckbildes führen. Schlimmstenfalls kann die unkontrollierte Bestrahlung dazu führen, dass das Substrat Feuer fängt.

[0084] Bei der Durchführung der thermischen Härtung gemäss Schritt e) hat der Fachmann somit stets darauf zu achten, dass die gewählte Zeit und Intensität der NIR-Strahlung auf das zu bedruckende Substrat und gegebenenfalls unter Berücksichtigung der einzusetzenden Tinten-Farben im Voraus abzustimmen ist, um diesen Schritt zeitlich so rasch wie möglich und unter Einhaltung der gewünschten Qualität, jedoch ohne Folgeschäden für das Substrat und Druckbild durchführen zu können.

[0085] Soll nun eine hohe Druckqualität mit dem erfindungsgemässen Verfahren erreicht werden, so gilt bevorzugt, dass die Härtungsschritte c) und d) der alphabetischen Reihenfolge nach durchgeführt werden. Die UV-Härtung der UV-härtenden Komponente oder Komponenten im ersten Härtungsschritt ermöglicht ein instantanes Pinnen der Tropfen, der bevorzugt unmittelbar nach dem Druckvorgang gemäss Schritt b) erfolgt, wodurch ein Auseinanderlaufen bzw. Zusammenziehen der Tropfen zumindest teilweise reduziert oder gestoppt wird, welches durch die zumindest teilweise Vernetzung der UV-härtenden Komponenten bewirkt wird. Anschliessend erfolgt im zweiten Härtungsschritt die thermische-Härtung der thermisch-härtenden Komponente(n), wodurch es zu einer Vernetzung der thermisch härtenden Komponente oder Komponenten kommt. Wasser und Feuchthaltemittel werden in diesem Schritt zumindest teilweise mit entfernt.

[0086] Erfolgt hingegen der thermische Härtungsschritt d) vor dem UV-Härtungsschritt c), so wurde beobachtet, dass die wunschgemäss hohe Druckqualität nicht immer erreicht werden konnte.

[0087] Obwohl sich die Erfinder nicht auf eine einzige Erklärung oder Theorie festlegen wollen, wird angenommen, dass durch die Umkehrung der alphabetischen Reihenfolge der Härtungsschritte eine hohe Druckqualität nicht immer erreicht werden kann, da die Zeitspanne, in der die Tropfen der NIR- und/oder IR-Strahlung ausgesetzt werden muss, um den thermisch-härtenden Anteil der Tinte bei der erforderlichen Temperatur auf unterschiedlichen Substratarten zu härten und das Wasser und das Feuchthaltemittel zumindest teilweise mit entfernen zu können, deutlich grösser ist als beim UV-Härtungsschritt, sodass sich infolge dessen in dieser längeren Zeit die Tropfen zu sehr ausbreiten oder zusammenziehen würden.

[0088] Bekanntlich weisen unterschiedliche Substrate unterschiedliche Oberflächenenergien auf, sodass diese von der Tinte unterschiedlich benetzt werden. Je grösser die Zeitspanne zwischen Auftrag und Härtung ist, desto stärker äußert sich dieser Effekt, sodass für unterschiedliche Substratarten es auch zu unterschiedlichen Glanzgraden kommen kann. Wird hingegen im ersten Schritt der UV-härtende Anteil der Tinte gepinnt, kann dieser unerwünschte Effekt zumindest teilweise reduziert werden.

[0089] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt der Auftrag von Tropfen der Hybridtinte mittels eines Tintenstrahldruckers durch Bedrucken des Substrats durch Ausstoss von Tintentropfen aus einem Druckkopf.

[0090] Die Tropfen können ein Volumen in einem Bereich zwischen 5 und 40 Picoliter aufweisen.

[0091] Das Auftragen der Tropfen kann unter Ausbildung eines Tintenfilms erfolgen.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Tropfen und/oder der ausgebildete Tintenfilm in Schritt d) einer UV-Strahlendosis in einem Bereich zwischen 50 bis 5000 mJ/cm², bevorzugt zwischen 100 und 1000 mJ/cm², besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 mJ/cm² in ein vorbestimmtes Zeitintervall ausgesetzt und in Schritt e) einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle mit einer der Hybridtinte und dem Substrat angepassten Strahlendosis in ein vorbestimmtes Zeitintervall ausgesetzt, welches bevorzugt in einem Bereich zwischen 10 und 300 Sekunden liegt.

[0093] Die UV-Härtung unter Verwendung der UV-Strahlungsquelle gemäß Schritt d) kann unmittelbar nach Schritt c) erfolgen.

[0094] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt e) anstatt der NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle oder ergänzend dazu Luft auf die Tinte unter Verwendung von Blasluftmittel geblasen. Diese Vor-

gehensweise ist vorteilhaft, da dadurch unter anderem eine die Tinte abdeckende isolierende Luftschicht rascher beseitigt werden kann. Wird das Blasluftmittel anstatt der NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle verwendet, so weist die Luft erfindungsgemäss eine ausreichend hohe Temperatur auf, um in ein vorbestimmtes Zeitintervall in Schritt e) die zumindest teilweise Härtung der thermisch-härtenden Komponente oder Komponenten zu erreichen. Diese Temperatur liegt bevorzugt zwischen etwa 50 und etwa 90°C. Hingegen wird die Luft lediglich ergänzend benutzt, so kann diese auch eine Temperatur zwischen 15 und 90°C aufweisen.

[0095] Zur erfindungsgemässen Herstellung eines Artikels mit der Hybridtinte wird vorgeschlagen das Verfahren nach Anspruch 17 anzuwenden, welches folgende Schritte umfasst:

- a) bereitstellen eines Substrats,
- b) bereitstellen einer erfindungsgemässen Hybridtinte auf Wasserbasis,
- c) auftragen von Tropfen der Hybridtinte auf das Substrat,
- d) zumindest teilweises Härten der UV-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer UV-Strahlungsquelle, wobei in einem Schritt
- e) ein zumindest teilweises Härten der thermisch-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer NIR und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder eines Blasluftmittels erfolgt, wobei in Schritt e) Wasser und Feuchthaltemittel zumindest teilweise mit entfernt werden.

[0096] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt e) mittels Blasluftmittel auf die Tropfen Luft geblasene, die eine Temperatur von etwa 15 bis etwa 90°C aufweist.

[0097] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die realisierten Tintenfilme einen Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 von GT mindestens 1, vorzugsweise 0 und eine Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184 von mindestens 3B auf.

[0098] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt der Auftrag der Tropfen mit einem Tintenstrahldrucker, der mit einem scannenden Druckmodul, welches eine UV-Strahlungsquelle umfasst, und mit einem Substratvorschub arbeitet, wodurch eine Scanrichtung des Druckmoduls und eine Vorschubrichtung des Substrats definiert werden, wobei Vorschubrichtung und Scanrichtung sich unterscheiden und wobei mit dem scannenden Druckmodul auf dem Substrat gepinnte Druckzeilen bereitgestellt werden, welche anschliessend mit einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder einem Blasluftmittel thermisch zumindest teilweise gehärtet werden, wobei die NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder das Blasluftmittel gegenüber dem scannenden Druckmodul in Vorschubrichtung des Substrats stromabwärts angeordnet wird oder werden.

[0099] Die NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder einem Blasluftmittel kann oder können als scannende oder stationäre Einheit ausgebildet sein.

[0100] In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt der Auftrag der Tropfen mit einem Tintenstrahldrucker, der mit einem stationären Druckmodul und mit einem Medienvorschub arbeitet, wodurch eine Vorschubrichtung des Substrats definiert wird und wobei mit dem stationären Druckmodul im Schritt c) eine oder mehrere gedruckte Zeilen bereitgestellt werden, die mit einer UV-Strahlungsquelle in einem Schritt d) zumindest teilweise gehärtet wird oder werden, wobei die UV-Strahlungsquelle gegenüber dem stationären Druckmodul in Vorschubrichtung des Substrats stromabwärts angeordnet wird, und wobei in einem Schritt e) die zumindest teilweise UV-gehärtete Zeile oder Zeilen mit einer NIR und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder einem Blasluftmittel zumindest teilweise gehärtet wird, welche NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder welches Blasluftmittel gegenüber der UV-Strahlungsquelle in Vorschubrichtung des Substrats stromabwärts angeordnet wird oder werden.

[0101] In einer weiteren Variante des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt der thermische Schritt anstatt unter Verwendung einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle unter Verwendung eines Heizofens. Alle oben geschilderten bevorzugten Ausführungsformen können hier genauso Anwendung finden, sofern diese nicht ausschließlich auf die NIR- und/oder IR-Härtung Anwendung finden.

[0102] Diese Aufgabe wird somit auch durch ein Verfahren zum Herstellen eines Artikels umfassend folgende Schritte realisiert:

- a) bereitstellen eines zu bedruckenden Substrats
- b) bereitstellen einer wasserbasierten erfindungsgemässen Hybridtinte
- c) auftragen von Tintentropfen auf das zu bedruckende Substrat
- d) zumindest teilweises Härten der UV-härtenden Komponenten in den Tintentropfen unter Verwendung einer UV-Strahlungsquelle, wobei in einem weiteren Schritt
- e) ein zumindest teilweises Härten der thermisch-härtenden Komponente in den Tintentropfen unter Verwendung eines Heizofens erfolgt, wobei in Schritt e) Wasser und Feuchthaltemittel zumindest teilweise mit entfernt werden.

[0103] Im Unterschied zu einem der oben genannten erfindungsgemässen Verfahren, bei dem in Schritt e) ausschliesslich die NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle zum Einsatz kommt, ist zu beachten, dass die teilweise Härtung der thermisch-härtenden Komponente der Tintentropfen unter Verwendung eines Heizofens in der Regel länger dauert, als wenn Schritt e) unter Verwendung einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle erfolgt. Deshalb gilt bevorzugt, dass bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eine NIR- und/oder IR Strahlungsquelle zum Einsatz kommt.

[0104] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Tropfen und/oder der ausgebildete Tintenfilm in Schritt d) einer UV-Strahlendosis in einem Bereich zwischen 50 bis 5000 mJ/cm², bevorzugt zwischen 100 und 1000 mJ/cm², besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 mJ/cm² in ein vorbestimmtes Zeitintervall ausgesetzt und in Schritt e) einer Wärme-quelle bei 50 bis 90°C für 20 bis 300 Sekunden ausgesetzt. Denkbar sind natürlich auch kürzere oder längere Trocknungszeiten, sofern zum einen eine ausreichende thermische Härtung und Trocknung gewährleistet ist und aber zum anderen bei längeren Trocknungszeiten keine Substratschäden die Folge sind.

[0105] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die realisierten Tintenfilme, wie bei der NIR- und/oder IR-Härtung und Trocknung einen Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 von GT mindestens 1, vorzugsweise 0 und eine Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184 von mindestens 3B auf.

[0106] Das folgende Versuchsbeispiel soll die Herstellung einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Tinte sowie die Durchführung eines bevorzugten erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung eines Artikels näher erläutern, ohne dass darin jedoch eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispielversuch 1:

– Herstellung einer bevorzugten Ausführungsform der Hybridtinte

[0107] Die Herstellung erfolgte für die in den Tabellen 1 und 2 auf Seite 22 und 23 angeführten Versuchstinten V1 bis V4 und V5 bis V8 nach den folgenden Schritten:

- Bereitstellen von getrennt vorliegenden Produkten einer zu mischenden Formulierung, wobei ein erstes Produkt als Komponente (a) Wasser umfasst, ein zweites Produkt als Komponente (b) ein UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen umfasst, ein drittes Produkt als Komponente (c) ein Feuchthaltemittel umfasst, ein viertes Produkt als Komponente (d) ein radikalbildender Photoinitiator umfasst, ein fünftes Produkt als Komponente (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen umfasst, ein sechstes Produkt als Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei, umfasst und wobei ein siebtes Produkt als Komponente (g) ein Farbmittel umfasst,
- vor dem Bedrucken, mischen des ersten, zweiten, dritten, vierten, fünften, sechsten und siebten Produkts.
- vor dem Bedrucken eines Substrats, filtrieren der Tinte mit einem 5–6 µm Acro Last Chance Filter des Unternehmens Pall Corporation.

[0108] Eine Mastersizer-Untersuchung mit einem Partikelgrössenmessgerät hat ergeben, dass die Partikelgrössenverteilung der in der fertigen Hybridtinte vorliegenden Partikeln bei ca. $d(0,5) = 0,25 \mu\text{m}$ und $d(0,9) = 0,4 \mu\text{m}$ Durchmesser liegt.

– Herstellung der Artikel

[0109] Die Hybridtinten wurden auf ein Melinex-Substrat bei einer Nassfilmdicke von 12 µm aufgebracht. Anschliessend erfolgte die zumindest teilweise Härtung der UV-härtenden Komponenten in der aufgetragenen

Tinte unter Verwendung einer UV-Strahlungsquelle durch Aussetzung derselben einer UV-Strahlendosis von 200 mJ/cm². In weiterer Folge erfolgte ein zumindest teilweises Härten der thermisch-härtenden Komponente der aufgetragenen Tinte unter Verwendung eines Heizofens (Ofen bei 70°C, 60 sec), wobei in diesem Schritt Wasser und Feuchthaltemittel zumindest teilweise entfernt wurden.

[0110] Untersucht wurden die Filmeigenschaften, nämlich Haftung und Kratzfestigkeit, der mit den jeweils bereitgestellten Hybridtinten hergestellten Tintenfilme auf den Melinex-Substraten.

– Ergebnisse der Untersuchung:

[0111] Die Untersuchung hat gezeigt, dass die mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Tintenfilme einen Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 von GT 0 und einen Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184 von mindestens 3B aufweisen. Die dadurch hergestellten Tintenfilme wurden unter Einhaltung der alphabetischen Reihenfolge der Verfahrensschritte (d) und (e) hergestellt.

– Ein durch Umdrehen der alphabetischen Reihenfolge der Härtungsschritte (d) und (e) hergestelltes Artikel

[0112] In einem Versuchsbeispiel wurde zum Zwecke des Vergleichs die alphabetische Reihenfolge der Verfahrensschritte (d) und (e) umgedreht, sodass im ersten Härtungsschritt die thermische-Härtung gemäss Schritt (e) unter Verwendung eines Heizofens (Ofen bei 70°C, 60 sec) und darauf folgend im zweiten Schritt die UV-Härtung gemäss Schritt (d) (Strahlendosis: 200 mJ/cm²) durchgeführt wurde. Für diesen Versuch wurde die Tintenformulierung V1 aus Tabelle T1 herangezogen. Der dadurch hergestellte Tintenfilm hatte einen Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 von GT 0 und einen Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184 von 2B.

Tabelle 1:

Komponente	Produkt	V1	V2	V3	V4
		Produkt-Anteil [%]			
(a)	Wasser deion.	37,75	37,75	37,75	35,75
(b) + (f)	PUD Bayhydrol UV XP 2775: Komponente b: Aliphatisches Urethanacrylat (ca. 40% in H ₂ O = ~7,2% der Hybridtinte) Komponente c: Dipentaerytol Hexaacrylat (ca. 4% in H ₂ O = ~0,72%)	18,00	18,00	18,00	18,00
(c)	Propylenglykol	20,00	20,00	20,00	20,00
(d)	Irgacure® 2959	0,50	0,50	0,50	0,50
(d)	Irgacure® 819 DW (>= 25.0–< 50.0% (aktive Komponente))	0,75	0,75	0,75	0,75
(e)	Alberdingk® AC 2523 Komponente f (Festanteil Harz: 47.0–49.0%) = ~5,64 bis 5,88% an der Hybridtinte	12,00	12,00	12,00	12,00
(g)	HostaJet Cyan BG-PT (ca. 20% in H ₂ O) Komponente b = ca. 2,0% der Hybridtinte	10,00	-	-	-
(g)	HostaJet Yellow 4G-PT (ca. 20% in H ₂ O)	-	10,00	-	-
(g)	HostaJet Black O-PT, (ca. 15% in H ₂ O)	-	-	10,00	-
(g)	HostaJet Magenta E-PT (ca. 20% in H ₂ O)	-	-	-	12,00
(h)	Byk 333	0,33	0,33	0,33	0,33
(h)	Byk 347	0,67	0,67	0,67	0,67
Gesamt		100	100	100	100
Gesamt-Wassergehalt in der Hybridtinte (ungefähre Angabe)		> 50	> 50	> 50	> 50
Viskosität [mPas] bei 25 Grad Celsius		5,4	5,4	5,2	5,3

Filmeigenschaften der hergestellten Artikel unter der Einhaltung der alphabetischen Reihenfolge der Härtungsschritte				
Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409	0	0	0	0
Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184	2B	B	2B	3B

Tabelle 2:

Komponente	Produkt	V5	V6	V7	V8
		Produkt-Anteil [%]			
(a)	Wasser deion.	38,00	38,00	38,00	36,00
(b) + (f)	PUD Bayhydrol UV XP 2775: Komponente b: Aliphatisches Urethanacrylat (ca. 40% in H ₂ O = 7,2%) Komponente c: Dipentaerytol Hexaacrylat (ca. 4% in H ₂ O = 0,72%)	18,00	18,00	18,00	18,00
(c)	Propylenglykol	18,00	18,00	18,00	18,00
(c)	Sartomer SR415 (UV-härtendes Feuchthaltemittel)	2,00	2,00	2,00	2,00
(d)	Irgacure® 2959	1,00	1,00	1,00	1,00
(d)	Irgacure® 819 DW (>= 25.0–< 50.0% (aktive Komponente))	0,50	0,50	0,50	0,50
(e)	Alberdingk® AC 2523 Komponente f (Festanteil Harz: 47.0–49,0%) = ~5,64 bis 5,88% an der Hybridtinte	12,00	12,00	12,00	12,00
(g)	HostaJet Cyan BG-PT (ca. 20% in H ₂ O) Komponente b = ca. 2,0% der Hybridtinte	10,00	-	-	-
(g)	HostaJet Yellow 4G-PT (ca. 20% in H ₂ O)	-	10,00	-	-
(g)	HostaJet Black O-PT, (ca. 15% in H ₂ O)	-	-	10,00	-
(g)	HostaJet Magenta E-PT (ca. 20% in H ₂ O)	-	-	-	12,00
(h)	Tego Twin 4100	0,5	0,5	0,5	0,5
Gesamt		100	100	100	100
Gesamt-Wassergehalt in der Hybridtinte (ungefähre Angabe)		> 50	> 50	> 50	> 50
Viskosität [mPas] bei 25 Grad Celsius		6,0	6,0	5,8	6,0
Filmeigenschaften der hergestellten Artikel unter der Einhaltung der alphabetischen Reihenfolge der Härtungsschritte					
Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409	0	0	0	0	
Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184	3B	2B	3B	3B	

[0113] An dieser Stelle sei erwähnt, dass entgegen der Erwartung der Erfinder, sich überraschenderweise gezeigt hat, dass eine UV-Nachhärtung des bereits mit dem erfindungsgemässen gehärteten Tintenfilms zu keiner bzw. zu keiner wesentlichen Verbesserungen der Filmeigenschaften, was Härtung und Kratzfestigkeit anbelangt, führt.

[0114] Die oben genannten Tintenformulierungen wurden im Rahmen der Untersuchung auf verschiedenen Substraten appliziert wie beispielsweise beschichtetes Papier, Aluminium und PVC. Eine Untersuchung hat gezeigt, dass zumindest für die angegebenen Substrate die Filmeigenschaften nahezu idente Farbechtheit mit einhergehender guter Abrieb- und Farbbeständigkeit aufweisen.

[0115] Eine Evaluierung der Hybridtinten hinsichtlich Ihrer Druckbarkeit wurde auf einer Drop Watcher Einheit (Dimatix Material Printer(DMP)-2831) durchgeführt. Der Fokus der Untersuchung lag dabei auf die Bestimmung der sogenannten Open-Time der Düsen eines Druckkopfes (Dimatix Materials Cartridges (DMC-11610)). Für die Druckversuche wurden die hergestellten Tintenformulierungen mit einem 5–6 µm Acro® Last Chance Filter (LCF), ein in sich geschlossener Komplettfilter zur point-of-use Filtration in Digitaldrucksysteme, vom Unternehmen Pall Corporation gefiltert. Als Beispiel sei die Tintenformulierung V1 aus Tabelle 1 erwähnt, die direkt nach der Herstellung eine Open-Time von 12 Minuten aufweist und nach 3 wöchiger Lagerzeit bei 60°C noch eine Open-Time von 10 Minuten zeigte.

[0116] Es wurde ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemässen Hybridtinte offenbart, wobei dieses folgende Schritte umfasst:

- i) Bereitstellen von getrennt vorliegenden Produkten einer zu mischenden Formulierung, wobei ein erstes Produkt als Komponente (a) Wasser umfasst, ein zweites Produkt als Komponente (b) ein UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen umfasst, ein drittes Produkt als Komponente (c) ein Feuchthaltemittel umfasst, ein viertes Produkt als Komponente (d) ein radikalbildender Photoinitiator umfasst, wobei ein fünftes Produkt als Komponente (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen umfasst,
- ii) vor dem Bedrucken, mischen des ersten, zweiten, dritten, vierten und fünften Produkts.

[0117] Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ein Produkt eine Komponente entweder zu 100% als Reinprodukt oder lediglich zu < 100% als Mischprodukt umfassen kann.

[0118] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt i) zumindest ein weiteres Produkt bereitgestellt, welches als Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei umfasst oder als Komponente (g) ein Farbmittel umfasst oder als Komponente (h) ein Gleit- und/oder Verlaufsadditiv umfasst oder als Komponente (i) ein Dispergiermittel umfasst oder als Komponente (j) ein Entschäumer umfasst und dass in Schritt ii) vor dem Bedrucken das zumindest eine Produkt mit den anderen Produkten gemischt wird.

[0119] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann in Schritt i) anstatt oder ergänzend zu den Komponenten (b) und (e) die Komponente (z) der zu mischenden Formulierung beigemischt wird.

[0120] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Hybridtinte vor dem Bedrucken durch einen geeigneten Filter filtriert, um darin dispergierte Partikel (jeglicher Herkunft) mit einer Partikelgrößenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ zu erhalten.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1036831 A1 [0008]
- WO 2013034880 A2 [0011]
- DE 602004006908 T2 [0012]
- EP 1792956 B1 [0013]
- EP 2703459 B1 [0014]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Verordnung (EG) Nr. 2023/2206 der Kommission vom 22. Dezember 2006 [0023]
- Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 [0023]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0097]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0097]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0105]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0105]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0111]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0111]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0112]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0112]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0112]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0112]
- Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 [0112]
- Bleistifthärte Wolff-Wilborn ISO 15184 [0112]

Patentansprüche

1. Hybridtinte auf Wasserbasis umfassend als Komponenten (a) Wasser, (b) UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, (c) ein Feuchthaltemittel, (d) einen radikalbildenden Photoinitiator, wobei die Hybridtinte dadurch gekennzeichnet ist, dass diese weiter (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen umfasst.
2. Hybridtinte nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tinte als weitere Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei umfasst.
3. Hybridtinte nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass das UV-härtende Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen ein Oligo- und/oder Polyurethanacrylat ist.
4. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass thermisch-härtendes Polymer mit komplementären funktionellen Gruppen ein Oligo- und/oder Polyacrylat und/oder ein Oligo- und/oder Polyurethanacrylat ist.
5. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tinte als weitere Komponente (g) ein Farbmittel umfasst.
6. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponenten (b) und (e) als Einzelkomponente (z) vorliegen, dergestalt, dass das entsprechende Oligo- und/oder Polymer sowohl mit ethylenisch ungesättigte Gruppen als auch mit thermisch-härtende komplementäre funktionelle Gruppen ausgestattet ist.
7. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente oder die Komponenten (b) und/oder (e) und/oder (g) und/oder (z) in der Hybridtinte als dispergierte Partikel vorliegt oder vorliegen, welche eine Partikelgrößenverteilung von
 - i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$,
 - ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
 - iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ aufweisen.
8. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass das organische Feuchthaltemittel ausgewählt ist aus einem organischen Feuchtemittel mit einem Siedepunkt > 160 , bevorzugt grösser 170 Grad Celsius.
9. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass Feuchthaltemittel ein UV-härtendes Feuchthaltemittel ist, welches jeweils eine oder mehrere UV-härtende ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist.
10. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass Feuchthaltemittel ein thermisch-härtendes Feuchthaltemittel ist, welches jeweils eine oder mehrere thermisch-härtende komplementäre funktionelle Gruppen aufweist.
11. Hybridtinte nach Anspruch 10 **dadurch gekennzeichnet**, dass Feuchthaltemittel eine Mischungen aus zumindest einem nicht-härtenden und zumindest einem UV- oder thermisch-härtenden Feuchthaltemittel bestehen.
12. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tinte als weitere Komponente (h) ein Verlaufs und/oder Gleitadditiv umfasst.
13. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hybridtinte folgende Komponenten umfasst:

(a) 20 bis 70%,	bevorzugt 40 bis 70%	Komponente (a),
(b) 2% bis 40%,	bevorzugt 05 bis 25%	Komponente (b),
(c) 02 bis 40%,	bevorzugt 05 bis 30%	Komponente (c),
(d) 0,1 bis 05%,	bevorzugt 0,5 bis 3,0%	Komponente (d),
(e) 02 bis 30%,	bevorzugt 02 bis 20%	Komponente (e),

und optional zumindest einer der Komponenten:

(f) 0,1 bis 10%,	bevorzugt 0,1 bis 06%	Komponente (f),
(g) 01 bis 10%,	bevorzugt 01 bis 06%	Komponente (g),
(h) 0,01 bis 05%,	bevorzugt 0,05 bis 2,0%	Komponente (h),

bereitgestellt,
wobei die Gesamtwasser-Menge in der Tinte > 50% beträgt.

14. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tinte weiter (l) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei komplementären funktionellen Gruppen umfasst, vorzugsweise mindestens drei.

15. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hybridtinte zusätzlich zumindest eine weitere Komponente (b) und/oder zumindest eine weitere Komponente (e) und/oder zumindest eine weitere Einzelkomponente (z) umfasst.

16. Hybridtinte nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass diese eine Tintenstrahldrucktinte ist.

17. Verfahren zur Herstellung eines bedruckten Artikels umfassend folgende Schritte:

- a) bereitstellen eines Substrats,
- b) bereitstellen einer erfindungsgemässen Hybridtinte auf Wasserbasis nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16,
- c) auftragen von Tropfen der Hybridtinte auf das Substrat,
- d) zumindest teilweise Härten der UV-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer UV-Strahlungsquelle,
dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt
- e) ein zumindest teilweise Härten der thermisch-härtenden Komponente in den Tropfen unter Verwendung einer NIR und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder eines Blasluftmittels erfolgt, wobei in Schritt e) Wasser und Feuchthaltemittel zumindest teilweise mit entfernt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Auftrag der Tintentropfen mittels eines Tintenstrahldruckers durch Bedrucken des Substrats erfolgt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Tropfen eine Grösse in einem Bereich zwischen 5 und 40 Picoliter aufweisen.

20. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 17 bis 19 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Auftragen der Tropfen unter Ausbildung eines Tintenfilms erfolgt.

21. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 17 bis 20 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt e) mittels Blasluftmittel auf die Tinte Luft geblasen wird, die eine Temperatur von etwa 15 bis etwa 90°C aufweist.

22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 17 bis 21 **dadurch gekennzeichnet**, dass die aufgetragenen Tropfen und/oder der ausgebildete Tintenfilm in Schritt d) einer UV-Strahlendosis in einem Bereich 50 bis 5000 mJ/cm², bevorzugt zwischen 100 und 1000 mJ/cm², besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 mJ/cm² in ein vorbestimmtes Zeitintervall und in Schritt e) einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle mit einer der Hybridtinte und dem Substrat angepassten Strahlendosis in ein vorbestimmtes Zeitintervall ausgesetzt, welches bevorzugt in einem Bereich zwischen 10 und 300 Sekunden liegt.

23. Verfahren nach Anspruch 22 **dadurch gekennzeichnet**, dass der realisierte Tintenfilm einen Haftungskennwert gemäss Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409 von GT mindestens 1, vorzugsweise 0 und eine Kratzfestigkeitskennwert gemäss Bleistifhärte Wolff-Wilborn ISO 15184 von mindestens 3B aufweist.

24. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 17 bis 23 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Tintenstrahldrucker mit einem scannenden Druckmodul, welches eine UV-Strahlungsquelle umfasst, und mit einem Substratvorschub arbeitet, wodurch eine Scanrichtung des Druckmoduls und eine Vorschubrichtung des Substrats definiert werden, wobei Vorschubrichtung und Scanrichtung sich unterscheiden und wobei mit dem scannenden Druckmodul auf dem Substrat gepinnte Druckzeilen bereitgestellt werden, welche anschliessend mit einer NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder einem Blasluftmittel thermisch zumindest teilweise gehärtet werden, wobei die NIR- und/oder IR-Strahlungsquelle und/oder das Blasluftmittel gegenüber dem scannenden Druckmodul in Vorschubrichtung des Substrats stromabwärts angeordnet wird oder werden.

25. Verfahren zur Herstellung einer Hybridtinte umfassend folgende Schritte:

- i) Bereitstellen von getrennt vorliegenden Produkten einer zu mischenden Formulierung, wobei ein erstes Produkt als Komponente (a) Wasser umfasst, ein zweites Produkt als Komponente (b) ein UV-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen umfasst, ein drittes Produkt als Komponente (c) ein Feuchthaltemittel umfasst, ein viertes Produkt als Komponente (d) ein radikalbildender Photoinitiator umfasst, wobei ein fünftes Produkt als Komponente (e) ein thermisch-härtendes Oligo- und/oder Polymer mit komplementären funktionellen umfasst,
- ii) vor dem Bedrucken, mischen des ersten, zweiten, dritten, vierten und fünften Produkts.

26. Verfahren nach Anspruch 25 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt i) zumindest ein weiteres Produkt bereitgestellt wird, welches als Komponente (f) ein vernetzendes Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten funktionellen Gruppen, vorzugsweise mindestens drei umfasst oder als Komponente (g) ein Farbmittel umfasst oder als Komponente (h) ein Gleit- und/oder Verlaufsadditiv umfasst oder als Komponente (i) ein Dispergiermittel umfasst oder als Komponente (j) ein Entschäumer umfasst und dass in Schritt ii) vor dem Bedrucken das zumindest eine Produkt mit den anderen Produkten gemischt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt i) anstatt oder ergänzend zu den Komponenten (b) und (e) als Einzelkomponente (z) ein Oligo- und/oder Polymer, welches sowohl mit ethylenisch ungesättigten Gruppen als auch mit thermisch-härtenden komplementären funktionellen Gruppen ausgestattet ist, beigemischt wird.

28. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 25 bis 27 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hybridtinte vor dem Bedrucken durch einen geeigneten Filter filtriert wird, um darin dispergierte Partikel mit einer Partikelgrössenverteilung von

- i) $d(0,99) < 3,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2,0 \mu\text{m}$, und
- ii) $d(0,9) < 1,6 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,4 \mu\text{m}$ und
- iii) $d(0,5) < 1,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,25 \mu\text{m}$ zu erhalten.

Es folgen keine Zeichnungen