

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 415**

51 Int. Cl.:

B41M 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10797908 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2451648**

54 Título: **Proceso de impresión de tinta termosensible con alta viscosidad**

30 Prioridad:

10.07.2009 US 224720 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.02.2015

73 Titular/es:

**SAWGRASS TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
2233 Highway 17 North
Mount Pleasant, South Carolina 29466, US**

72 Inventor/es:

XU, MING

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 529 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de impresión de tinta termosensible con alta viscosidad

5 Campo de la invención

[0001] Esta invención se refiere a un método de impresión de inyección de tinta de colorantes activables por calor.

10 [0002] La impresión digital de inyección de tinta se ha usado mucho en muchas aplicaciones. Su calidad de imagen refinada, en comparación con tecnologías análogas convencionales tales como la impresión offset, serigrafía, impresión litográfica, tecnologías de impresión de inyección de tinta digitales genera resultados más convenientes, eficaces y limpios con respecto al medio ambiente.

15 [0003] No obstante, impresión digital acuosa sobre materiales diferentes del papel puede ser inferior a otros procesos debido a la falta de intensidad de color y velocidad debido a algunos defectos de los métodos de impresión de inyección de tinta digital. Entre ellos está la baja viscosidad, tintas acuosas con bajo contenido colorante especialmente con gotitas de pequeño tamaño se requiere mucho más material de tinta para generar la imagen final comparable. Este problema es mayor cuando los colorantes usados en la tinta de inyección de tinta no son colorantes solubles, sino pigmentos u otros colorantes insolubles. La alta saturación de color y la llamada súper saturación de la imagen de color
20 puede ser difícil de conseguir cuando se usan estas tintas de inyección de tinta.

[0004] Un medio para crear tinta acuosa es añadir agentes de control de la viscosidad que sean polímeros sintéticos naturales con alto peso molecular, glicoles solubles en agua o mezclables con viscosidad más alta, alcoholes altos, acompañados por concentraciones más altas de colorantes. Diferentes problemas están asociados a tal método simple.
25 El uso de polímeros de alto peso molecular puede dar como resultado un sistema acuoso que se desvía de requisitos de propiedad física de la impresora de inyección de tinta usada para imprimir la tinta, tal como comportamiento de fluido newtoniano. Por lo tanto, la tinta responde indebidamente al mecanismo de inyección. El polímero de alto peso molecular en combinación con niveles aumentados de colorantes, especialmente colorantes de tipo no-soluble, puede crear atascado de las boquillas del cabezal de impresión, incluso cuando se usa tecnología de cabezal de impresión
30 nueva diseñada para tintas de viscosidad más alta, dado que tales impresoras no están específicamente diseñadas para su uso con colorantes que sean sólidos cuando se imprimen.

[0005] Colorantes activables por calor se han usado en impresión de inyección de tinta digital. La calidad de imagen depende de cuán efectiva y eficazmente los colorantes activables por calor se transfieren o fijan al sustrato. Hale *et al.*,
35 patente EE.UU. n° 5.642.141 y Xu *et al.*, patente EE.UU. n° 5.488.907 enseñan métodos de impresión de inyección de tinta que utilizan sólidos de tinte activables por calor finamente divididos. Estos métodos incorporan una tinta que tiene una viscosidad generalmente de alrededor de 2 a 4 mPa.s (cP) a temperatura ambiente. Estas patentes no enseñan específicamente cómo crear una tinta de eficiencia de transferencia alta usando colorantes activables por calor de y con viscosidad relativamente más alta. El documento US 6284004 B1 divulga un procedimiento de impresión de inyección
40 de tinta que utiliza tintas que comprenden un tinte disperso. Las tintas usadas no son adecuadas para producir imágenes de calidad alta en un cabezal de impresión de inyección de tinta moderno de gran formato.

[0006] Las tintas de inyección de alta viscosidad pueden suponer más problemas para las tintas activables por calor cuando una concentración alta de colorante está presente. Agentes para controlar o modificar propiedades físicas de la
45 tinta pueden obstaculizar la eficiencia de la activación por calor del colorante, debido a altos puntos de ebullición, afinidad para el tinte activable por calor a la temperatura de activación, o atrapamiento/encapsulación de la partícula de tinte debido a la estructura de cadena polimérica larga de la sustancia química/agente. Estos temas pueden ser más pronunciados cuando los tamaños de partícula de los colorantes usados en las tintas son muy pequeños. Por ejemplo, una concentración alta de glicerina puede alterar la eficiencia de activación por calor de una partícula de tinte pequeña
50 bajo temperatura y duración de activación por calor normal. Además, un agente espesante, tal como carboximetilcelulosa (CMC), puede crear un sistema no newtoniano, mientras que también obstaculiza la activación o sublimación del tinte activado por calor.

[0007] Los cabezales de impresión de impresora de inyección de tinta, incluyendo los cabezales de goteo por demanda (DOD) de impresión piezoeléctrica, tienen boquillas y orificios de tamaños variables. Estas boquillas y orificios dictan el tamaño de la gotita, la velocidad de impresión y la viscosidad de la tinta inyectable, y también el tolerancia a colorantes
55 no solubles o partículas poliméricas. Una gama apropiada de tamaños de partícula de tinte basada en el tamaño de la boquilla o del orificio es importante al formular las tintas activadas por calor de mayor viscosidad.

[0008] Existe la necesidad de una tinta de viscosidad más alta que comprenda sólidos de tinte activables por calor para la impresión digital, incluyendo la impresión por transferencia o la impresión directa, que no obstruya el cabezal de impresión, produzca alta eficiencia de activación por calor y sea segura para el medio ambiente, y que sea adecuada para impresoras de tinta de alta viscosidad, que son impresoras que requieren tintas líquidas con una viscosidad de 5,0
60 mPa.s (centipoise) o superior a temperatura ambiente.

65 Resumen de la presente invención

[0009] En un primer aspecto, la presente invención es un método de impresión de un diseño según la reivindicación 1.

5 [0010] Se proporciona una tinta de inyección de alta viscosidad que sea útil para imprimir imágenes activables por calor usando impresoras de inyección de tinta tales como las impresoras piezoeléctricas de goteo por demanda. La tinta comprende sólidos de colorante activables por calor que no se activan durante el procedimiento de impresión de inyección de tinta, y se imprimen sobre un sustrato en forma de una imagen que se puede activar y transferir a un sustrato posterior o final aplicando calor y contacto entre los dos sustratos. La tinta se puede activar también por calor sobre el sustrato sin más transferencia aplicando calor a una temperatura que sea adecuada para la activación del colorante.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

15 [0011] Se proporciona una tinta de inyección líquida que tiene una viscosidad preferida de no menos de 6,0 (cP) mPa.s, y puede tener una viscosidad de 6 a 100 mPa.s (cP), con contenido de agua total de no menos del 30% en peso de la formulación de tinta total. Un margen de viscosidad preferido es de 7 mPa.s (cP) a 30 mPa.s (cP). Un colorante activable por calor está presente en la tinta tal y como se imprime en forma de partículas o fracciones sólidas. La cantidad específica de colorante(s) se suministra para conseguir la intensidad de color apropiada y calidad de imagen con activación por calor. El colorante se prefiere que vaya de 1% a 15% en peso de la formulación de tinta total.

20 [0012] En una forma de realización, la tinta contiene una cantidad sustancial de solventes/cosolventes de control de viscosidad tales como diol, triol, glicoles, poliol, alcohol alto, aminas, poliamina, aminoóxido, etc. bien solos o en la mezcla que incluye pero que no se limita a: glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, caprolacto, polietilenglicol, polipropilenglicol, urea, sorbitol, 2-pirrolidinona, N-metilpirrolidinona, polivinilpirrolidinona (PVP), polivinilalcohol (PVA), gamma-butilolactona (GBL), 2-metil-1,3- propanodiol, 1, poliaminas de polietileno, etc. Éstos son solventes/cosolventes solubles en agua o mezclables con agua de alta viscosidad que no cambiarán sustancialmente la hidrofiliidad del sistema de tinta, pero que aumentan la viscosidad de la tinta. Estos materiales tienen poco o ninguna tendencia a solubilizar los colorantes activables por calor. Además, estos solventes, cosolventes o agentes de control de la viscosidad no alterarán sustancialmente el comportamiento de fluido newtoniano (incompresible) del sistema acuoso. Este comportamiento se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

35 con tensor de tensión de comovimiento P (también escrito como σ)

$$\mathbb{P}_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

donde,

40 τ_{ij} es la tensión de cizallamiento en la cara i^{th} de un elemento fluido en la dirección j^{th}

U_i es la velocidad en la dirección i^{th}

x_j es la dirección de coordenadas j^{th}

45 [0013] Otros materiales que se pueden usar para ajustar la viscosidad son polipéptidos tales como polipéptido de soja de abietolo, polipéptido de soja de undecilenoilo, prolamina soluble en alcohol/glicol, alcohol graso etoxilado, amina grasa etoxilada, amida acrílica, 2-etil-oxazolona homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros.

50 [0014] Dependiendo de la necesidad de viscosidad específica de la impresora y/o el cabezal de impresión, solventes/cosolventes de control de viscosidad pueden pesar al menos tres veces más, y hasta veinte veces más, que los sólidos de colorante activables por calor del peso total de la formulación de la tinta para mantener tanto alta viscosidad e inyectabilidad. Los solventes/cosolventes de control de viscosidad total pueden comprender entre 15% y 60% de la formulación total en peso.

55 [0015] Otros ingredientes se pueden utilizar para estabilizar el colorante y para realizar un ajuste fino de las propiedades físicas de la tinta tales como la tensión superficial, el valor de pH, la conductividad y la densidad. Además, se pueden usar colorantes no activables por calor y otros colorantes en combinación con el colorante(s) activable por calor para mejorar la calidad de la imagen y las propiedades en ciertas aplicaciones. Colorantes de autodispersión y/o colorantes preestabilizados también se pueden usar.

60

[0016] Tintas de inyección acuosas que tienen la viscosidad deseada pueden tener diferentes necesidades de estabilización, debido a cambios de propiedad física, tales como la densidad de la tinta, el movimiento browniano de las partículas y la conductividad eléctrica. Estos cambios impactan en el perfil de distribución del tamaño de partícula y especialmente el límite superior de la necesidad de distribución del tamaño de las partículas. La siguiente ecuación empírica se puede utilizar para seleccionar con ayuda el límite de distribución del tamaño de las partículas superior, si la distribución del tamaño de las partículas no se desvía sustancialmente de un modelo de distribución normal:

$$\phi \geq \left(\frac{5D}{1-f} \right)^3$$

10 donde,

ϕ es la vía de tinta más estrecha dentro del cabezal de impresión tal como el diámetro de boquilla/orificio (en micras)

15 D es el tamaño de partícula presentado como 95% de distribución del tamaño de partículas total (en micras)

f es la fracción en peso de colorante del peso total de la formulación (<1)

20 Por ejemplo, un cabezal de impresión con 35 μm (micras) de diámetro de boquilla/orificio indica un tamaño de partícula, a 95% de distribución, de igual a o menor que 0,62 μm (micras) de diámetro, si los colorantes son 5% del peso total. Esta fórmula ayuda a crear una tinta que no obstruirá la estrecha vía dentro del cabezal de impresión.

[0017] Colorantes activables por calor adecuados para su uso pueden incluir varios colorantes de dispersión o colorantes de sublimación que son activados o sublimados aplicando calor al sustrato impreso o sustrato de transferencia. Generalmente, la temperatura de activación por calor no excede 505K (450° F), y de la forma más preferible, no excede 483K (410° F). Ejemplos de colorantes, en proporciones variables, incluir pero no son limitados, para C.I. Naranja Disperso 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 119 y 163; C.I. Rojo Disperso 4, 11, 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 258, 278, 283, 288, 311, 323, 343, 348 y 356; C.I. Violeta Disperso 33; C.I. Azul Disperso 4, 13, 56, 73, 113, 128, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 183, 197, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 358, 359, 360, 379, Marrón Disperso 26, 27; y Amarillo Disperso 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 204, 224 y 237. Dependiendo de la aplicación específica, otros pigmentos orgánicos e inorgánicos, y colorantes solubles e insolubles, tales como colorantes directos, colorantes ácidos, colorantes reactivos, colorantes de tina, colorantes de catión, colorantes básicos, colorantes luco, colorantes termocromáticos y fotocromáticos también se pueden usar.

[0018] El colorante permanecerá como un material en partículas para ser activado o sublimado por calor. Este es no un tema significativo para los colorantes insolubles en agua, tales como los colorantes de sublimación, en aplicaciones de viscosidad inferior donde ninguno a no glicol u otros agentes de aumento de la viscosidad están presentes. La diferencia entre el punto de ebullición del agua y la temperatura de activación por calor de la tinta, que es típicamente superior a 27,8K (50° F), indica que la activación o la sublimación de los sólidos de tinta se producirá después de que los componentes acuosos se vaporicen, de modo que la activación o la sublimación no es materialmente obstaculizada por estos componentes de la tinta.

[0019] La concentración relativamente alta del alto punto de ebullición de los glicoles, poliol y otros ingredientes de control de la viscosidad pueden crear un sistema de ebullición alto que haga la activación o la sublimación de los colorantes muy difícil. El punto de ebullición puede estar cerca, o incluso por encima, de la temperatura de activación por calor del tinte, tal como dentro de 11,1 K (20° F) de la temperatura de activación por calor. Partículas con diámetros menores pueden temporalmente, o incluso permanentemente, enlazarse con estos ingredientes y no activarse, debido a la unión de hidrógeno, atrapamiento, o formación de un sistema de co-ebullición de punto de ebullición alto. La solvencia de la parte no polar de estos ingredientes también puede contribuir a la obstrucción del colorante, especialmente la parte exterior de las partículas de colorante a una temperatura cercana al punto de ebullición de estos solventes o agentes. Sólo las partes internas de las partículas colorantes, que no están en contacto con los ingredientes "en masa" de la tinta, se pueden activar o sublimar.

[0020] En una forma de realización de la presente invención el tamaño de partícula de los colorantes activables por calor está limitado de modo que moléculas de colorante suficientes se activen o sublimen con éxito. El siguiente modelo es indicativo de los tamaños de partículas del tinte:

$$d \geq \frac{2 a T_s}{1 - K^{1/3}}$$

donde,

d es el tamaño de partícula mínimo de diámetro (en micras) para asegurar la eficiencia de activación por calor K

5 K es la eficiencia de activación por calor ($K < 1$)

T_s es el tamaño molecular del colorante activado por calor en la dimensión mayor (en el nanómetro, generalmente $T_s = 1,25$)

10 a es el parámetro de impacto de obstrucción de solvencia, para tintas acuosas de alta viscosidad, $a \geq 1$

Para tintas de relativamente alta viscosidad que tienen más de 20% en peso de solvente de alta viscosidad, $a = 3$, significa que alrededor de tres capas de moléculas de las partículas de colorante pueden obstruidas. Por lo tanto, la relación entre el tamaño de partícula y la eficiencia de activación por calor se puede definir como:

15

$$d \geq \frac{7.5}{1 - K^{1/3}}$$

donde,

20 d es el tamaño de partícula mínimo en diámetro (en micras) para asegurar la eficiencia de activación por calor K

K es la eficiencia de activación por calor ($K < 1$)

25 [0021] Una forma de realización de la invención tiene una eficiencia de activación por calor superior a 65% (K) para las partículas de colorante. Sustancialmente todas las partículas del colorante que tienen un diámetro inferior a 50 nanómetros son excluidas de la tinta. La baja eficiencia de transferencia provocada por la alta concentración de los solventes/cosolventes de control de viscosidad para estas partículas es así sustancialmente eliminada.

30 [0022] La presente invención se puede utilizar con tintas de inyección de tinta para inyección de tinta continua, tinta de burbuja o térmica de goteo por demanda, sistemas de entrega a cabezal de impresión de inyección de tinta mecánica, ultrasónica o piezoeléctrica de goteo por demanda. Las propiedades físicas de la tinta se pueden ajustar para ser adecuadas para las necesidades específicas del cabezal de impresión. Un impresora preferida para la impresión de una tinta según la invención es una impresora de inyección de tinta RICOH GELSPRINTER®, que está diseñada para imprimir tintas OEM que tienen una viscosidad de aproximadamente 7. Esta impresora se conoce en la industria como un impresora para tintas de alta viscosidad. Se prefieren impresoras de inyección de tinta diseñadas para tintas que tienen una viscosidad de 5,0 o superior.

35 [0023] La activación por calor es según los procesos conocidos para la activación por calor de los colorantes. Por ejemplo, una prensa de calor se puede utilizar para activar y/o transferir tintas que comprenden colorantes de sublimación según las instrucciones de Hale, patente de EE.UU. 5.488.907.

[0024] Los siguientes ejemplos ilustran la composición general de la tinta activable por calor de alta viscosidad.

Ejemplo 1:

45

[0025] Una tinta para su uso con un impresora de inyección de tinta de Ricoh GelSprinter®, tamaño de boquilla 35µm (micras), y con una viscosidad de aproximadamente 7,5 mPa.s (cps):

Ingrediente	% en peso
Tinte de azul disperso (pre- estabilizado)	3,5%
Glicerina	40%
Poli(2-etil-oxazolina)	2%
Tensioactivo no iónico	3,5%
Proxel® GXL	0,1%
Otros agentes	2,0%
Agua desionizada	Equilibrio

50

[0026] La tinta según el ejemplo se produce con un límite superior (95%) de partículas en 0,3 µm (micras) y un límite inferior en 0,05 µm (micras). La impresión por transferencia de una imagen impresa con la tinta sobre tejido de poliéster

ES 2 529 415 T3

utilizando 478K (400° F), con un tiempo de activación por calor de 35 segundos produce una imagen que tiene una densidad óptica (cian) de 1,25 o superior según se dio por un densitómetro X-Rite.

Ejemplo 2:

5

[0027] Una tinta para su uso con una impresora de inyección de tinta Spectra Skywalker, tamaño de boquilla de 45 micras, y con una viscosidad de aproximadamente 15 cPs:

Ingrediente	% en peso
Mezcla de tinte disperso (pre-estabilizado)	5,6%
CAB-O-JET® dispersión de pigmento Negro acuoso	1,5%
Dietilenglicol	20%
e-caprolactamo	15%
Tensioactivo no iónico	3,5%
Proxel® GXL	0,1%
Otros agentes	2,=%
Agua desionizada	Equilibrio

10

[0028] Esta tinta tiene un límite superior de partícula (95%) en 0,6 µm (micras) y un límite inferior en 0,05 µm (micras). La impresión directa sobre poliéster/algodón (50/50) con activación por calor del tinte a 483K (410° F), a 30 segundos, produce una imagen con una densidad óptica de 1,30 o superior según se midió por un densitómetro X-Rite.

15

REIVINDICACIONES

1. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, que incluye las etapas de:

preparación de una tinta líquida adecuada para su uso en una impresora de inyección de tinta que usa tinta líquida, dicha tinta líquida comprende agua, partículas de sólidos de colorante activables por calor y un agente de control de la viscosidad, donde la tinta líquida tiene una viscosidad no inferior a 6,0 mPa.s (centipoise), donde los sólidos de colorante activables por calor son escasamente solubles en el agente de control de la viscosidad,

alimentación de la impresora de inyección de tinta que imprime tinta líquida con dicha tinta líquida;

impresión de dicha tinta líquida en una imagen deseada mediante dicha impresora de inyección de tinta en un sustrato para formar una imagen, donde las partículas de los sólidos de colorante activables por calor son sólidos en el momento de la impresión; y activación por calor de los sólidos de colorante activables por calor, donde, después de la activación por calor, la imagen tiene una densidad óptica no inferior a 1,25 cuando se mide por un densitómetro X-Rite, **caracterizado por el hecho de que** el agente de control de la viscosidad comprende no menos de 15% en peso de la tinta líquida y no menos del 95% de las partículas de sólidos de colorante activados por calor tienen un diámetro de 0,05 micras o superior.

2. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según la reivindicación 1, donde un límite superior de una distribución de tamaños de partícula de partículas de los sólidos de colorante activables por calor es una función de la vía de tinta más estrecha dentro de un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta usada para imprimir la tinta líquida, y el peso total de los sólidos de colorante activables por calor para el peso total de la tinta líquida, según la siguiente fórmula:

$$\phi \geq \left(\frac{5D}{1-f} \right)^3$$

donde,

ϕ es la vía de tinta más estrecha dentro del cabezal de impresión tal como diámetro de boquilla/orificio

D es el tamaño de partícula presentado como 95% de la distribución del tamaño de partícula total, y

f es la fracción de peso de colorante del peso de la formulación total (<1).

3. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 o 2, donde el peso del agente de control de la viscosidad presente en un volumen de tinta activable por calor es al menos tres veces el peso del colorante activable por calor presente en el volumen de tinta activable por calor.

4. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 o 2, donde el agente de control de la viscosidad es glicol y el peso del glicol presente en un volumen de tinta activable por calor es al menos tres veces el peso del colorante activable por calor presente en el volumen de tinta activable por calor.

5. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 a 4, donde el peso del agente de control de la viscosidad presente en un volumen de tinta activable por calor es 15-60% del peso total del volumen de tinta activable por calor.

6. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura de activación por calor del colorante no es sustancialmente superior al punto de ebullición del agente de control de la viscosidad.

7. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura de activación por calor del colorante no más de 11,1 K (20 grados Fahrenheit) superior al punto de ebullición del agente de control de la viscosidad.

8. Método de impresión de un diseño mediante una impresora de inyección de tinta que utiliza sólidos de colorante activables por calor, según cualquiera de reivindicaciones 1 a 5, donde sustancialmente todas las partículas del colorante que tienen un diámetro inferior a 50 nanómetros se excluyen de la tinta.