

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 018**

51 Int. Cl.:

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 11/328 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010** **E 14190948 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2837665**

54 Título: **Tinta sensible al calor de alta viscosidad**

30 Prioridad:

10.07.2009 US 224720 P

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

27.06.2017

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 2 620 018 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

Tinta sensible al calor de alta viscosidad

5 Campo de la invención

[0001] Esta invención se refiere a una tinta que comprende colorantes activados por calor.

Antecedentes de la invención

10

[0002] La impresión digital por inyección de tinta ha sido ampliamente usada 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 digital por inyección de tinta, genera resultados muy convenientes, eficaces y limpios medioambientalmente.

15

[0003] Sin embargo, la impresión digital acuosa en materiales diferentes del papel puede ser inferior a otros procesos debido a la falta de intensidad del color y velocidad debido a algunos defectos de los métodos de impresión digital por inyección de tinta.

20

Entre éstos, las tintas acuosas con una viscosidad baja y contenido de colorante bajo con tamaño de gota especialmente pequeño requieren muchos más materiales de tinta para generar un resultado de imagen final comparable.

25

Este es un problema mayor cuando los colorantes usados en la tinta de inyección no son tintes solubles, sino que son pigmentos u otros colorantes insolubles.

Una saturación de color alta y la llamada supersaturación de la imagen de color pueden ser difíciles de conseguir cuando se usan estas tintas de inyección.

30

[0004] Un modo de crear tinta acuosa es añadir agentes de control de la viscosidad que son polímeros sintéticos naturales de alto peso molecular, glicoles de viscosidad más alta solubles en agua o mezclables, alcoholes de alto grado, acompañados por concentraciones más altas de colorantes.

Diferentes problemas se asocian a este simple método. El uso de polímeros de alto peso molecular puede resultar en un sistema acuoso que se desvía de los requisitos de propiedades físicas de la impresora de inyección de tinta usada para imprimir la tinta, tal como un comportamiento de fluido newtoniano. Por lo tanto, la tinta responde indebidamente al mecanismo de inyección.

35

El polímero de alto peso molecular en combinación con niveles aumentados de colorantes, especialmente de colorantes de tipo no soluble, puede crear un atasco de las boquillas de los cabezales de impresión, incluso cuando se usa una tecnología de cabezal de impresión nueva diseñada para tintas de viscosidad más alta, ya que dichas impresoras no están específicamente diseñadas para usarse con colorantes que son sólidos cuando se imprimen.

40

[0005] Los colorantes activados por calor se han usado en la impresión digital con inyección de tinta. La calidad de la imagen depende de la eficacia y efectividad con la que los colorantes activados por calor se transfieren o se fijan al sustrato.

Hale et al., Patente de EE. UU. n° 5,642,141 y Xu et al., Patente de EE. UU. n° 5,488,907 muestran métodos de impresión de tinta de que usan sólidos de tinte finamente divididos activados por calor.

45

Estos métodos incorporan una tinta con una viscosidad generalmente alrededor de 2 a 4 mPa.s (cP) a temperatura ambiente.

Estas patentes no enseñan específicamente cómo crear una tinta con una alta eficiencia de transferencia usando tintes activados por calor y con una viscosidad relativamente más alta.

50

[0006] Las tintas de inyección de alta viscosidad pueden presentar otros problemas para las tintas activadas por calor cuando está presente una elevada concentración de colorante.

Los agentes para controlar o modificar las propiedades físicas de la tinta pueden obstaculizar la eficiencia de activación por calor del colorante, debido a los altos puntos de ebullición, afinidad para el tinte activado por calor a la temperatura de activación, o atrapamiento/encapsulación de la partícula de tinte debido a la larga estructura de cadena polimérica de la sustancia química/agente.

55

Estos problemas pueden ser más pronunciados cuando los tamaños de partícula de los colorantes usados en las tintas son muy pequeños. Por ejemplo, una alta concentración de glicerina puede alterar la eficiencia de la activación por calor de una pequeña partícula de tinte bajo una temperatura de activación por calor y una duración normales.

Además, un agente espesante, como por ejemplo carboximetilcelulosa (CMC), puede crear un sistema no newtoniano, a la vez que obstaculiza la activación o sublimación del tinte activado por calor.

60

[0007] Los cabezales de impresión de impresoras de inyección de tinta, incluyendo cabezales de impresión piezoeléctricos de tipo drop on demand (DOD) o gota a demanda, tienen boquillas y orificios de tamaños variables.

Estas boquillas y orificios determinan el tamaño de las gotas, la velocidad de impresión y la viscosidad de la tinta inyectable, y también la tolerancia a colorantes no solubles o materiales particulados poliméricos.

65

Un rango apropiado de tamaños de partícula de tinte basados en el tamaño de la boquilla u orificio es importante cuando se formulan las tintas activadas por calor de viscosidad más alta.

El documento US 6284004B1 describe tintas que utilizan un colorante disperso. Las tintas descritas no son adecuadas para producir imágenes de alta calidad en un cabezal de impresión moderno de inyección de tinta de formato grande.

El documento WO 2008/103424A1 describe tintas que no contienen colorantes solubilizables activables por calor.

5 El documento US 2005/199152A1 describe tintas en las que los tamaños de partícula de los componentes no se describen.

10 [0008] Existe una necesidad de una tinta de viscosidad más alta que comprenda sólidos de tinte activados por calor para impresión digital, incluyendo impresión por transferencia o impresión directa, que no atasque el cabezal de impresión, produzca una 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 mPa.s (centipoise) o superior a la temperatura ambiente.

15 Resumen de la presente invención

[0009] La presente invención proporciona una tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1.

20 [0010] La presente invención es una tinta de inyección de alta viscosidad que es útil para imprimir imágenes activables por calor usando impresoras de inyección de tinta tales como impresoras piezoeléctricas de tipo Drop on Demand.

La tinta comprende sólidos colorantes activados por calor que no se activan durante el procedimiento de impresión de inyección de tinta, y son impresos sobre un sustrato en forma de una imagen que se puede activar y transferidos sobre un sustrato posterior o final mediante la aplicación de calor y la puesta contacto entre los dos sustratos.

25 La tinta también puede ser activada por calor sobre el sustrato sin más transferencias mediante la aplicación de calor a una temperatura que es adecuada para la activación del colorante.

Descripción detallada de formas de realización preferidas

30 [0011] La presente invención es una tinta de inyección líquida que tiene una viscosidad preferida de no menos de 5 mPa.s (cP), y puede tener una viscosidad de 6 a 100 mPa.s (cP), con un contenido total de agua de no menos del 30% en peso de la formulación total de tinta. Un rango de viscosidad preferido es de 7 mPa.s (cP) a 30 mPa.s (cP).

Un colorante activado por calor está presente en la tinta impresa en forma de partículas sólidas o material particulado.

35 La cantidad específica de colorante(s) se suministra para conseguir una intensidad de color y una calidad de la imagen apropiadas mediante la activación por calor. Se prefiere que el colorante varíe de 1% a 15% en peso de la formulación de tinta total.

40 [0012] En una forma de realización, la tinta contiene una cantidad sustancial de solventes/cosolventes de control de la viscosidad tales como diol, triol, glicoles, polioli, alcohol de alto grado, aminas, poliamina, aminóxido, etc. o bien solos o en mezcla incluyendo pero sin limitarse a: glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, caprolactum, polietilenglicol, polipropilenglicol, urea, sorbitol, 2-pirrolidinona, N-metilpirrolidinona, polivinilpirrolidinona (PVP), polivinilalcohol (PVA), gamma-butirolactona (GBL), 2-metil-1,3-propanodiol, poliaminas de polietileno, etc. Estos son solventes/cosolventes de alta viscosidad solubles en agua o mezclables en agua que no cambiarán sustancialmente la hidrofiliidad del sistema de tinta, pero que aumentan la viscosidad de la tinta.

45 Estos materiales tienen poca o ninguna tendencia a solubilizar los colorantes activados 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 por la ecuación siguiente:

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

50 con el tensor de tensión comóvil \mathbb{P} (escrito también 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,

55 T_{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 coordenada de la dirección j^{th}

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

[0014] Dependiendo del requisito de viscosidad específico de la impresora y/o cabezal de impresión, los solventes/cosolventes de control de la viscosidad pueden pesar al menos tres veces tanto, y hasta veinte veces tanto, como los sólidos colorantes activados por calor del peso total de la formulación del tinte para mantener tanto una alta viscosidad como una alta inyectabilidad.

Los solventes/cosolventes de control de la viscosidad totales pueden comprender entre 15% y 60% de la formulación total en peso.

[0015] Otros ingredientes se pueden utilizar para estabilizar el colorante, y para realizar un ajuste preciso de las propiedades físicas de la tinta tales como tensión superficial, valor de pH, conductividad y densidad.

Además, los tintes activados sin calor y otros colorantes se pueden utilizar en combinación con el/los colorante(s) activado(s) por calor para mejorar la calidad de imagen y las propiedades en determinadas aplicaciones.

También pueden usarse colorantes autodispersantes y/o colorantes preestabilizados.

[0016] Las tintas de inyección de tinta acuosa que tienen la viscosidad deseada pueden tener requisitos de estabilización diferentes, debido a cambios de las propiedades físicas, tal como densidad de tinta, movimiento browniano de las partículas, y conductividad eléctrica.

Estos cambios tienen un impacto en el perfil de distribución del tamaño de las partículas, y especialmente en el límite superior del requisito de distribución del tamaño de las partículas.

La siguiente ecuación empírica se puede utilizar para ayudar a seleccionar el límite superior de distribución del tamaño de las partículas, si el tamaño de distribución de las partículas no se desvía sustancialmente de un modelo de distribución normal:

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

donde,

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

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

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

[0017] Por ejemplo, un cabezal de impresión que tiene un diámetro de boquilla/orificio de 35 μm (micras) indica un tamaño de partícula, en una distribución del 95%, de igual a o menos de 0,62 μm (micra) de diámetro, si los colorantes son 5% del peso total. Esta fórmula contribuye a la creación de una tinta que no atascará el estrecho conducto del interior del cabezal de impresión.

[0018] Los colorantes activados por calor adecuados para el uso pueden induir varios tintes dispersos o tintes 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 los 505 K (450° F), y de la forma más preferible, no excede los 483 K (410° F).

Los ejemplos de colorantes, en proporciones variables, incluyen pero no se limitan a C.I. Disperse Orange 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 119 y 163; C.I. Disperse Red 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. Disperse Violet 33; C.I. Disperse Blue 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, Disperse Brown 26, 27; y Disperse Yellow 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, también pueden usarse otros pigmentos orgánicos e inorgánicos, y tintes solubles e insolubles, tales como tintes directos, colorantes ácidos, tintes reactivos, colorantes a la tina, tintes catiónicos, tintes básicos, tintes leucos, colorantes termocromáticos y fotocromáticos.

[0019] El colorante permanecerá como un material particulado para ser sublimado o activado por calor.

Esto no es un problema significativo para los colorantes insolubles de agua, tales como tintes de sublimación, en aplicaciones de viscosidad inferior donde poco o nada de glicol u otros agentes de aumento de la viscosidad está presente.

La diferencia entre el punto de ebullición del agua y la temperatura de activación por calor de la tinta, que típicamente es mayor de 27,8 K (50° F), indica que la activación o sublimación de los sólidos de tinta ocurrirá después de que los componentes acuosos se vaporicen, de modo que la activación o sublimación no se ve

obstaculizada materialmente por estos componentes de la tinta.

[0020] La concentración relativamente elevada de puntos de ebullición altos de glicoles, poliol, y otros ingredientes de control de la viscosidad puede crear un sistema de ebullición elevada que hace que la activación o sublimación de los colorantes sea muy difícil.

El punto de ebullición puede estar cerca, o incluso por encima, de la temperatura de activación por calor del tinte, como por ejemplo dentro de 11,1 K (20° F) de la temperatura de activación por calor.

Las partículas con diámetros menores pueden unirse temporalmente, o incluso permanentemente, a estos ingredientes y no activarse, debido a una unión con hidrógeno, atrapamiento, o formación de un sistema de co-ebullición con un punto de ebullición elevado.

La solubilidad de la porción no polar de estos ingredientes también puede contribuir a la obstrucción del colorante, especialmente la porción 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 de la "masa interior" de la tinta, pueden activarse o sublimarse.

[0021] En una forma de realización de la presente invención, el tamaño del material particulado de los colorantes activados por calor están limitado de modo que se activen o sublimen con éxito suficientes moléculas de colorante.

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 mínimo de partícula en diámetro (en micras) para asegurar la eficiencia de activación por calor K
 K es la eficiencia de activación por calor ($K < 1$)

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

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

Para tintas de viscosidad relativamente alta con más del 20% en peso de solvente de alta viscosidad, $a = 3$, significa que alrededor de tres capas de moléculas del material particulado colorante pueden ser obstaculizadas.

Por lo tanto, la relación entre el tamaño de partícula y la eficiencia de activación por calor se puede definir como:

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

donde,

d es el tamaño mínimo de partícula en diámetro (en micras) para asegurar la eficiencia de la activación por calor K
 K es la eficiencia de activación por calor ($K < 1$)

[0022] Una forma de realización de la invención tiene una eficiencia de activación por calor superior al 65% (K) para las partículas de colorante.

Sustancialmente todas las partículas del colorante con un diámetro inferior a 50 nanómetros se excluyen de la tinta.

De este modo, se elimina la baja eficiencia de transferencia provocada por la alta concentración de los solventes/cosolventes de control de la viscosidad para estos materiales particulados.

[0023] La presente invención se puede utilizar con tintas de inyección de tinta para inyección de tinta continua, inyección de tinta de tipo drop on demand térmico o de burbuja, drop on demand piezoeléctrico, sistemas de entrega de cabezal de impresión de inyección de tinta piezoeléctricos, ultrasónicos o mecánicos.

Las propiedades físicas de la tinta se pueden ajustar para ser adecuadas a requisitos de cabezal de impresión específicos.

Una 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 con una viscosidad de aproximadamente 7.

Esta impresora se conoce en el sector como una impresora para tintas de alta viscosidad.

Las impresoras de inyección de tinta diseñadas para tintas con una viscosidad de 5,0 mPa.s o superior son preferidas.

[0024] La activación por calor es según procesos conocidos para la activación por calor de los tintes.

Por ejemplo, se puede utilizar una prensa de calor para activar y/o transferir tintas que comprenden tintas de sublimación según las instrucciones de Hale, patente de EEUU 5,488,907.

[0025] Los siguientes ejemplos ilustran la composición general de la tinta activada por calor de alta viscosidad.

Ejemplo 1:

5 [0026] Una tinta para usar con una impresora de inyección de tinta Ricoh GelSprinter®, tamaño de boquilla 35 µm (micras), y con una viscosidad de aproximadamente 7,5 mPa.s (cps):

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

10 [0027] La tinta según el ejemplo se produce con un límite superior (95%) de partículas a 0,3 µm (micras) y un límite inferior a 0,05 µm (micras).
La impresión de transferencia de una imagen impresa con la tinta en tejido de poliéster utilizando 478K (400° F), con un tiempo de activación por calor de 35 segundos produce una imagen con una densidad óptica (cian) de 1,25 o más medida por un densitómetro X-Rite.

15 **Ejemplo 2:**

[0028] Una tinta para usar con una impresora de inyección de tinta Spectra Skywalker, con un tamaño de boquilla de 45 micras, y con una viscosidad de aproximadamente 15 cPs:

Ingrediente	% en peso
Mezcla de tinte disperso (preestabilizado)	5,6%
Dispersión de pigmento Negro acuosa CAB-O-JET®	1,5%
Dietilenglicol	20%
e-caprolactama	15%
Tensioactivo no iónico	3,5%
Proxel® GXL	0,1%
Otros agentes	2,0%
Agua desionizada	resto

20 [0029] 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), en 30 segundos, produce una imagen con una densidad óptica de 1,30 o superior medida por un densitómetro X-Rite.

REVINDICACIONES

- 5 1. Tinta de impresora de inyección de tinta que comprende:
agua;
partículas de sólidos colorantes activados por calor; y
un agente de control de la viscosidad, donde la tinta líquida tiene una viscosidad de no menos de 6,0 centipoise,
donde los sólidos colorantes activados por calor son moderadamente solubles en el agente de control de la
10 viscosidad, **caracterizada por el hecho de que** no menos del 95% de las partículas de sólidos colorantes
activados por calor tienen un diámetro de ,05 micras o superior, y de que el agente de control de la viscosidad
comprende no menos del 15%, en peso de la tinta líquida.
- 15 2. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde el peso del agente de control de la
viscosidad presente en un volumen de tinta activada por calor es al menos tres veces el peso del colorante activado
por calor presente en el volumen de la tinta activada por calor.
- 20 3. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde el agente de control de la viscosidad es
glicol y el peso del glicol presente en un volumen de tinta activada por calor es al menos tres veces el peso del
colorante activado por calor presente en el volumen de la tinta activada por calor.
- 25 4. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde el peso del agente de control de la
viscosidad presente en un volumen de tinta activada por calor es de un 15-60% del peso total del volumen de la tinta
activada por calor.
- 30 5. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde la temperatura de activación por calor de
las partículas de sólidos colorantes activados por calor no es sustancialmente superior al punto de ebullición del
agente de control de la viscosidad.
- 35 6. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde la temperatura de activación por calor de
las partículas de sólidos colorantes activados por calor no es de más de 20 grados Fahrenheit superior al punto de
ebullición del agente de control de la viscosidad.
7. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde sustancialmente todas las partículas de
sólidos colorantes activados por calor con un diámetro inferior a 50 nanómetros se excluyen de la tinta.
8. Tinta de impresora de inyección de tinta según la reivindicación 1, donde las partículas de sólidos colorantes
activados por calor son sólidos de tinte de sublimación.