

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 931**

51 Int. Cl.:

D06P 5/30 (2006.01)

D06P 1/16 (2006.01)

D06P 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014** **E 14164670 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2933374**

54 Título: **Métodos de fabricación de textiles impresos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2017

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:
LOCCUFIER, JOHAN

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 620 931 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).

MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE TEXTILES IMPRESOS

DESCRIPCIÓN

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a métodos de fabricación de textiles impresos y a los textiles resultantes obtenidos con ellos.

10 Antecedentes de la invención

Al principio, sólo se hacían diseños de color en los tejidos tejiendo hilos y fibras de distintos colores. Más tarde, se introdujeron técnicas de impresión analógica, tales como la serigrafía rotativa o plana, para imprimir diseños de color tanto en textiles tejidos como en no tejidos. Desde hace poco se vienen utilizando técnicas de impresión digital, tales como la impresión por inyección de tinta, debido a su gran flexibilidad de uso, p. ej. para imprimir imágenes variables, y su fiabilidad mejorada, lo cual permite incorporarlas en las líneas de fabricación industriales.

Se han desarrollado distintos tipos de tintas de inyección, que contienen también distintos tipos de colorantes, con el fin de abarcar la amplia gama de textiles disponibles.

En las denominadas técnicas de 'impresión directa', se imprimen tintas de inyección directamente sobre el textil con, por ejemplo, tintas basadas en tintes ácidos para imprimir sobre seda, poliamida y lana y tintas basadas en tintes reactivos para imprimir sobre textiles basados en la celulosa. Esta técnica de impresión directa requiere, por lo general, pretratamientos y postratamientos. Un pretratamiento puede consistir, por ejemplo, en la aplicación de un recubrimiento para mejorar la calidad de imagen. Un postratamiento puede ser, por ejemplo, un paso de lavado y de secado para eliminar los tintes que no reaccionaron con las fibras de los textiles y para mejorar la resistencia al lavado. Otro tipo de tinta de inyección que contiene tintes dispersos sólo es indicado para la impresión sobre algunos textiles hidrófobos, tales como el poliéster y el nailon, y también requiere un postratamiento de enjuague. Resulta deseable, desde un punto de vista puramente económico y ecológico, contar con una técnica de impresión digital que no necesite estos pretratamientos y postratamientos.

Un enfoque para evitar estos pretratamientos y postratamientos es la denominada 'impresión transfer', en la que se utiliza una tinta de inyección que contiene tintes de sublimación. Esta técnica de impresión indirecta queda ilustrada en el documento US 5488907 (SAWGRASS), en el que se divulga la impresión por inyección de tinta de una imagen sobre un medio temporal utilizando una composición de tinta que comprende sólidos de tinta activados por el calor, sin la activación de los sólidos de tinta durante el proceso de impresión sobre el medio. La imagen se transfiere desde el medio al textil sobre el que la imagen debe aparecer permanentemente mediante la aplicación de calor y presión suficientes al medio para activar y transferir la tinta al textil. En este enfoque, los pretratamientos y postratamientos son sustituidos por un paso de transferencia de calor. Sería deseable poder evitar este paso de transferencia de calor, ya que no sólo provoca que se generen más restos debido al medio temporal, sino además residuos debido a una transferencia de calor imperfecta y otros tipos de errores. Además, la impresión por transferencia sólo funciona bien sobre un número limitado de textiles sintéticos, tales como el poliéster.

Además de un proceso simplificado de fabricación de textiles impresos, también resulta deseable mejorar las propiedades físicas de la imagen impresa, tales como la resistencia al lavado, la resistencia química, la resistencia a los arañazos y la flexibilidad. Esta última es importante, puesto que la imagen impresa no debería influir en el aspecto y el tacto del textil. Por ejemplo, se han empleado para la impresión sobre textiles tintas de inyección curables por radiación UV pigmentadas para mejorar la resistencia al lavado, la resistencia química y la resistencia a los arañazos, pero generalmente han tenido como resultado un aspecto y un tacto plásticos no deseados del textil en vez del aspecto y del tacto originales del textil. Además, las tintas de inyección curables por radiación UV basadas en compuestos de acrilato polimerizables entrañan el riesgo al imprimirse sobre la estructura de fibras del textil de que los acrilatos no curados permanecen en el textil impreso, los cuales pueden luego ocasionar una sensibilidad o irritación de la piel tras un contacto prolongado si no se realiza un paso de lavado.

La encapsulación es un proceso en el que se rodean gotitas o partículas minúsculas con una cobertura para producir pequeñas cápsulas. El material que se encuentra dentro de la cápsula se denomina el núcleo o la fase interna, mientras que la cobertura a veces se denomina pared. Esta tecnología se ha aplicado en distintos campos técnicos, tales como el de las composiciones autocicatrizantes (Blaiszik *et al.*, Annual Review of Materials, 40, 170-211 (2010)), el del tratamiento de textiles (Marinkovic *et al.*, Cl&CEQ 12(1), 58-62 (2006), Nelson G., International Journal of Pharmaceutics, 242, 55-62 (2002); Teixeira *et al.*, AlChE Journal, 58(6), 1939-1950 (2012)), el del almacenamiento y liberación de energía térmica para edificios (Tyagi *et al.*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 1373-1391 (2011)), el de la tecnología de impresión y grabación (Microspheres, Microcapsules and Liposomes: Volume 1: Preparation and Chemical Applications, editado por R. Arshady, 391-417 e *ibid.*, 420-438, Citus Books, Londres, 1999), el del cuidado personal, el de los productos farmacéuticos, el de la nutrición, el de los agroquímicos (Lidert Z., Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products, 181-190, Meyer R. Rosen (ed.), William Andrew, Inc. 2005, Schrooyen *et al.*, Proceedings of the Nutrition Society, 60, 475-479 (2001)) y el de las aplicaciones electrónicas

(Yoshizawa H., KONA, 22, 23-31 (2004)).

El uso de la tecnología de encapsulación en tintas de inyección se ha limitado principalmente al diseño de pigmentos encapsulados, en el que una cobertura de polímero se polimeriza directamente sobre la superficie de las partículas de pigmento. Por ejemplo, en el documento US 2009227711 A (XEROX) se dan a conocer partículas encapsuladas a escala nanométrica de pigmentos orgánicos, que comprenden un material encapsulante basado en polímeros y una o más partículas de pigmento orgánico a escala nanométrica encapsuladas por el material encapsulante basado en polímeros, a utilizarse como colorantes para composiciones como tintas, tóners y otras por el estilo. Este enfoque no permite mejorar las propiedades físicas que son necesarias en aplicaciones industriales.

En el documento JP 2004075759 (FUJI) se divulga una tinta de inyección que incluye una microcápsula que comprende al menos un tinte hidrófobo, al menos un polímero hidrófobo y al menos un disolvente con un alto punto de ebullición, en la que las paredes de cápsula se preparan empleando un compuesto de isocianato polifuncional. Todos los ejemplos presentados requieren el uso de otro polímero soluble en agua, i.e. gelatina.

Apenas se ha divulgado la encapsulación como enfoque para integrar la química reactiva en tintas de inyección. En el documento US 2012120146 A (XEROX) se da a conocer una tinta curable que comprende microcápsulas. Las microcápsulas contienen al menos un primer componente reactivo y al menos un segundo componente reactivo que comprende un compuesto activable, y están dispersas en al menos un tercer componente reactivo. Tras una rotura de las cápsulas inducida por un estímulo, se produce la polimerización de la tinta por la reacción del al menos un primer componente reactivo con el tercer componente reactivo. Debería resultar evidente por el ejemplo 6 que las microcápsulas están integradas en una tinta de inyección curable por radiación UV en lugar de en una tinta basada en agua. En el documento JP-A-2009/203406 se enseña un método de impresión por inyección de tinta sobre textiles.

Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de tener métodos de fabricación de textiles impresos que permitan la impresión directa sobre un amplio abanico de sustratos textiles, que no requieran ningún pretratamiento o postratamiento y en los que el textil resultante presente una resistencia al lavado, una resistencia química y una resistencia a los arañazos mejoradas sin afectar al aspecto y al tacto del textil.

Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un método de fabricación de textiles impresos, tal y como se define en la reivindicación 1.

Se descubrió que el método de fabricación de textiles impresos podía simplificarse utilizando sustancias químicas térmicamente reactivas incorporadas en cápsulas de una tinta de inyección acuosa y que era aplicable a una amplia gama de textiles. Por ejemplo, a saber nuestro no existe actualmente ninguna tinta de inyección acuosa que pueda imprimirse tanto sobre algodón como sobre poliéster y que tenga buenas propiedades físicas.

Sería posible desarrollar un método de fabricación muy fiable utilizando cápsulas autodispersantes en la tinta de inyección.

Sorprendentemente, también se descubrió que la resistencia química mejoraba hasta tal punto que ni la lejía (hipoclorito) era capaz en muchos casos de decolorar las tintas en las cápsulas.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Definiciones

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, metilo y etilo, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc.-butilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₇

a C₂₀ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.

5

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

10

El término "sustituido", en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo tiol. Un grupo alquilo no sustituido contiene sólo átomos de carbono y átomos de hidrógeno.

15

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, un grupo éster, un grupo amida, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo cetona, un grupo aldehído, un grupo sulfóxido, un grupo sulfona, un grupo éster de sulfonato, un grupo sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

20

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una tinta de inyección (1) que incluye un medio acuoso (2) y cápsulas (3) compuestas de una cobertura polimérica (4) que rodea un núcleo (5) que contiene uno o más compuestos térmicamente curables.

25

Descripción de las realizaciones

Métodos de fabricación de textiles impresos

30

El método de fabricación de textiles impresos según la presente invención incluye al menos los pasos de a) imprimir por inyección de tinta una imagen sobre un sustrato textil utilizando una o más tintas de inyección que incluyen un medio acuoso y cápsulas compuestas de una cobertura polimérica que rodea un núcleo que contiene uno o más compuestos térmicamente curables, y b) fijar térmicamente la imagen impresa por inyección de tinta.

35

En una realización preferida, las cápsulas tienen un tamaño medio de partícula de no más de 4 µm, determinado por difracción láser dinámica. Este permite obtener una inyección fiable de la tinta de inyección a través de las boquillas del cabezal de impresión por inyección de tinta.

40

Con miras a la estabilidad de dispersión de la tinta de inyección, las cápsulas se dispersan preferiblemente en el medio acuoso usando un grupo dispersante que está enlazado covalentemente a la cobertura polimérica. El grupo dispersante se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.

45

Los colorantes para la tinta de inyección se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de un pigmento y un tinte disperso. Se prefieren pigmentos cuando se requiere una elevada resistencia a la luz, mientras que se prefieren tintes dispersos cuando se desea una cierta transparencia o translucidez.

50

La fijación térmica se realiza mediante un tratamiento térmico que tiene unas ciertas temperatura y duración que se ajustan al tipo de textil y a la reactividad de las sustancias químicas térmicas. Tales tratamientos térmicos ya se utilizan hoy en día con otros tipos de tinta de inyección y su implementación es ampliamente conocida en la técnica. Por ejemplo, a las tintas de colorantes reactivos a menudo se les somete a un tratamiento térmico de 8 a 10 minutos a 100°C, por ejemplo, por cocimiento al vapor. Para las tintas de tintes dispersos frecuentemente se emplean temperaturas más elevadas durante un tiempo más corto, p. ej. 1 minuto a 200°C. La fijación térmica en el método de fabricación de textiles impresos según la presente invención puede realizarse mediante un tratamiento térmico aplicado por un horno, rodillos calentados, vapor y otros medios por el estilo.

55

Muchos pretratamientos de textiles pueden evitarse. Por ejemplo, si los procesos clásicos de impresión por inyección de tinta requieren aplicarle al textil un polímero soluble en agua antes de la impresión por inyección de tinta a fin de evitar que se corra la tinta, con las tintas de inyección de la presente invención que contienen cápsulas esto normalmente no es necesario. Si el colorante se incluye en el núcleo de la cápsula, entonces el corrimiento se restringe más o menos al tamaño de la cápsula. Con la excepción de la fijación térmica de la imagen impresa por inyección de tinta, en la presente invención normalmente tampoco es necesario realizar ningún postratamiento. No es necesario un postratamiento típico, tal como un proceso de lavado clásico para eliminar del textil los tintes que no se han fijado.

60

65

La eliminación de estos pretratamientos y postratamientos acelera y simplifica la fabricación de textiles impresos por inyección de tinta, lo cual supone una ventaja económica. Por ejemplo, no hay que realizar ningún incómodo cambio de tinta en la impresora de inyección de tinta cuando cambia el tipo de sustrato textil. Además, puede evitarse la generación de residuos en el postratamiento. Sin embargo, aunque no sea necesario realizar ningún pretratamiento o postratamiento, pueden no obstante combinarse en el método de fabricación de textiles impresos según la presente invención, especialmente si reportasen algún beneficio, por ejemplo, si mejorasen más la calidad de imagen de la imagen impresa por inyección de tinta.

Textiles impresos por inyección de tinta

Un textil impreso por inyección de tinta según la presente invención contiene una imagen impresa sobre un sustrato textil en el que pigmentos y/o tintes dispersos están al menos parcialmente encapsulados por material polimérico de cobertura procedente de cápsulas compuestas de una cobertura polimérica que rodea un núcleo.

Los sustratos textiles pueden ser transparentes, translúcidos u opacos.

Una ventaja fundamental del método de impresión por inyección de tinta según la presente invención es que la impresión puede realizarse sobre una gran variedad de textiles.

Los textiles adecuados pueden estar hechos de muchos materiales. Estos materiales tienen cuatro orígenes principales: animal (p. ej. lana, seda), vegetal (p. ej., algodón, lino, yute), mineral (p. ej. asbestos, fibra de vidrio) y sintético (p. ej. nailon, poliéster, acrílico). Dependiendo del tipo de material, el textil puede ser tejido o no tejido.

El sustrato textil se selecciona preferiblemente del grupo que consta de textiles de algodón, textiles de seda, textiles de lino, textiles de yute, textiles de cáñamo, textiles de modal, textiles de fibras de bambú, textiles de fibras de piña, textiles de fibras de basalto, textiles de ramio, textiles basados en poliéster, textiles basados en acrílico, textiles de fibras de vidrio, textiles de fibras de aramida, textiles de poliuretano (p. ej. spandex o licra), textiles de polietileno de alta densidad (Tyvek™) y mezclas de los mismos.

Entre los textiles de poliéster apropiados se incluyen los textiles de tereftalato de polietileno, los textiles de poliéster teñibles por colorantes catiónicos, los textiles de acetato, los textiles de diacetato, los textiles de triacetato, los textiles de ácido poliláctico y otros por el estilo.

Entre las aplicaciones de estos textiles se incluyen los textiles para la automoción, las lonas, los banderines, las banderas, las decoraciones de interiores, la ropa, los trajes de baño, la ropa de deporte, las corbatas, las bufandas, los sombreros y gorros, las alfombrillas, las moquetas, los colchones, las fundas para colchones, los forros, los sacos, los tapizados, las moquetas, las cortinas, las colgaduras, las sábanas, las fundas de almohada, las telas protectoras y retardadoras del fuego y otros productos por el estilo. Las fibras de poliéster se utilizan en todo tipo de prendas, ya sean por sí solas o mezcladas con fibras de p. ej. algodón. Las fibras de aramida (p. ej. Twaron) se emplean en ropa ignífuga, para protecciones contra los cortes y como blindaje. El acrílico es una fibra que se usa como imitación de la lana.

Tintas de inyección

Las tintas de inyección utilizadas en la presente invención incluyen al menos a) un medio acuoso y b) cápsulas compuestas de una cobertura polimérica que rodea un núcleo que contiene uno o más compuestos térmicamente curables.

Un compuesto térmicamente curable es un compuesto que forma un producto polimérico de reacción al aplicarse calor directa o indirectamente. Aplicación indirecta de calor significa que la tinta de inyección contiene un agente de conversión optotérmico, tal como un tinte absorbedor de rayos infrarrojos, para la conversión de radiación electromagnética en calor. La tinta de inyección, preferiblemente el núcleo de las cápsulas, puede contener un agente de conversión optotérmico para la conversión de luz infrarroja en calor cuando la imagen impresa por inyección de tinta se exponga a una fuente de luz infrarroja tal como un láser, un diodo láser o un LED.

En una realización preferida, la tinta de inyección es parte de un conjunto de tintas de inyección, más preferiblemente parte de un conjunto de tintas de inyección multicolor. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección comprende al menos una tinta de inyección cian, al menos una tinta de inyección magenta, al menos una tinta de inyección amarilla y al menos de inyección negra. Además, tal conjunto de tintas de inyección CMYK puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul, violeta y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

El conjunto de tintas de inyección también puede incluir uno o más colores suplementarios (colores spot), por ejemplo uno o más colores corporativos, tales como, por ejemplo, el color rojo de Coca-Cola™

El conjunto de tintas de inyección también puede incluir un barniz para mejorar la brillantez sobre determinados textiles.

En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección también incluye una tinta de inyección blanca. Esto permite obtener colores más vivos, especialmente en sustratos transparentes, en los que la tinta de inyección blanca puede aplicarse, o bien como una imprimación, o bien sobre las tintas de inyección de color, cuando la imagen se vea a través del sustrato transparente.

Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección es inferior a 25 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹, más preferiblemente entre 2 y 15 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹.

Preferiblemente, la tensión superficial de la tinta de inyección se encuentra en el rango de alrededor de 18 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C.

La tinta de inyección también puede contener al menos un agente tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

Preferiblemente, la cantidad de las cápsulas en la tinta de inyección no supera el 27% en peso, preferiblemente es de entre el 5% en peso y el 25% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección. Se observó que por encima del 27% en peso, la inyección no era siempre tan fiable.

Cápsulas

Las cápsulas tienen una cobertura polimérica que rodea un núcleo que contiene sustancias químicas térmicamente reactivas, i.e. al menos un compuesto térmicamente curable.

Preferiblemente, las cápsulas tienen un tamaño medio de partícula no superior a 4 µm, calculado por difracción láser dinámica. El diámetro de boquilla de los cabezales de impresión por inyección de tinta es normalmente de entre 20 y 35 µm. Se encontró que era posible obtener una impresión por inyección de tinta fiable si el tamaño medio de partícula de las cápsulas es preferiblemente al menos cinco veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Un tamaño medio de partícula de no más de 4 µm permite la inyección por los cabezales de impresión disponibles actualmente en el mercado, cuyo diámetro de boquilla más pequeño es de 20 µm. En una realización más preferida, el tamaño medio de partícula de las cápsulas es preferiblemente al menos diez veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Por lo tanto, el tamaño medio de partícula de la cápsula es preferiblemente de 0,05 a 2 µm, más preferiblemente de 0,10 a 1 µm. Cuando el tamaño medio de partícula de la cápsula es inferior a 2 µm, se obtienen unas excelentes resolución y estabilidad de dispersión en el tiempo.

Una revisión de los enfoques sintéticos para la síntesis de microcápsulas en general deja claro que es necesario el uso de un polímero hidrófilo adicional para controlar la estabilidad coloidal, el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula, que son tres factores esenciales en el diseño de una tinta de inyección. Sin embargo, el uso de polímeros solubles en agua en tintas de inyección basadas en agua a menudo tiene un efecto negativo sobre la fiabilidad y la latencia de la inyección, aspectos que son especialmente importantes en entornos industriales en los que es preciso evitar los tiempos de parada y los ciclos de mantenimiento complejos.

En una realización preferida, las cápsulas se dispersan en el medio acuoso de la tinta de inyección usando un grupo dispersante que está enlazado covalentemente a la cobertura polimérica. El grupo dispersante se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.

El grupo dispersante puede utilizarse en combinación con un dispersante polimérico con el fin de lograr la estabilización estérica. Por ejemplo, la cobertura polimérica puede tener grupos ácido carboxílico covalentemente enlazados que interaccionan con grupos amino de un dispersante polimérico. No obstante, en una realización más preferida, no se emplea un dispersante polimérico, y la estabilidad de dispersión de la tinta de inyección se consigue únicamente por estabilización electrostática. Por ejemplo, un medio acuoso ligeramente alcalino hará que los grupos ácido carboxílico covalentemente enlazados a la cobertura polimérica se conviertan en grupos iónicos, tras lo cual las cápsulas negativamente cargadas no presentarán una tendencia a aglomerarse. Si se enlazan covalentemente suficientes grupos dispersantes a la cobertura polimérica, la cápsula se convierte en lo que viene a denominarse una cápsula autodispersante. Otros grupos dispersantes, tales como los grupos ácido sulfónico, tienden a estar disociados incluso en un medio acuoso ácido, por lo que no requieren la adición de un álcali.

Estas superficies de cápsula cargadas negativa o positivamente también pueden utilizarse provechosamente durante la impresión por inyección de tinta. Por ejemplo, puede usarse un segundo líquido que contiene una sustancia catiónica, tal como un compuesto que contiene grupos amonio, para hacer precipitar las cápsulas y, si se emplean cationes poliméricos o multivalentes, para hacer que las cápsulas se enlacen entre sí por interacción con los grupos ácido

carboxílico disociados que están covalentemente enlazados a la cobertura polimérica. Mediante este método puede observarse una mejora en la calidad de imagen debido a la inmovilización de las cápsulas.

No existen restricciones reales en cuanto al tipo de polímero que puede utilizarse para la cobertura polimérica de la cápsula. Preferiblemente, el polímero empleado en la cobertura polimérica está reticulado. Gracias a la reticulación, las cápsulas se vuelven más rígidas, lo cual permite utilizar un rango más amplio de temperaturas y de presiones en el manejo las cápsulas tanto durante la fabricación de las tintas como en la impresora de inyección de tinta.

Entre los ejemplos preferidos de material para la cobertura polimérica se encuentran las poliureas, los poliuretanos, los poliésteres, los policarbonatos, las poliamidas, los polímeros basados en la melamina y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferidos los poliuretanos y las poliureas.

Las cápsulas pueden prepararse por métodos tanto físicos como químicos. Entre las metodologías de encapsulación adecuadas se incluyen los métodos de polimerización, de coacervación compleja, de formación de liposomas y de secado por chorro.

En la presente invención, se utiliza preferiblemente un método de polimerización, ya que permite el mayor control en el diseño de las cápsulas. Más preferiblemente, para preparar las cápsulas usadas en la invención se emplea la polimerización interfacial. Esta técnica es bien conocida y ha sido revisada recientemente por Zhang Y. y Rochefort D. (Journal of Microencapsulation, 29(7), 636-649 (2012)) y por Salitin (Encapsulation Nanotechnologies, Vikas Mittal (ed.), Capítulo 5, 137-173, Scrivener Publishing LLC (2013)).

La polimerización interfacial es una tecnología particularmente preferida para la preparación de cápsulas según la presente invención. En la polimerización interfacial, tal como la policondensación interfacial, dos reactantes se encuentran en la interfase de las gotitas de emulsión y reaccionan rápidamente.

En general, la polimerización interfacial requiere la dispersión de una fase oleófila en una fase acuosa continua o viceversa. Cada una de las fases contiene al menos un monómero disuelto (un primer componente de cobertura) que es capaz de reaccionar con otro monómero (un segundo componente de cobertura) que está disuelto en la otra fase. Al producirse la polimerización, se forma un polímero que es insoluble tanto en la fase acuosa como en la oleófila. Como consecuencia, el polímero formado tiene tendencia a precipitarse en la interfase de las fases oleófila y acuosa y forma por este medio una cobertura alrededor de la fase dispersa, que crece al progresar la polimerización. Preferiblemente, las cápsulas según la presente invención se preparan a partir de una dispersión oleófila en una fase acuosa continua.

Las coberturas poliméricas típicas, formadas por polimerización interfacial, se seleccionan del grupo formado por poliamidas, preparadas normalmente a partir de di u oligoaminas como primer componente de cobertura y de di o policloruros como segundo componente de cobertura; poliureas, preparadas normalmente a partir de di u oligoaminas como primer componente de cobertura y de di u oligoisocianatos como segundo componente de cobertura; poliuretanos, preparados normalmente a partir de di u oligoalcoholes como primer componente de cobertura y de di u oligoisocianatos como segundo componente de cobertura; polisulfonamidas, preparadas normalmente a partir de di u oligoaminas como primer componente de cobertura y de di u oligosulfocloruros como segundo componente de cobertura; poliésteres, preparados normalmente a partir de di u oligoalcoholes como primer componente de cobertura y de di- u oligo-ácidos clorhídricos como segundo componente de cobertura; y policarbonatos, preparados normalmente a partir de di y oligoalcoholes como primer componente de cobertura y de di u oligocloroformiatos como segundo componente de cobertura. La cobertura puede estar formada por combinaciones de estos polímeros.

En una realización adicional, pueden utilizarse polímeros, tales como gelatina, quitosán, albúmina e imina de polietileno, como primer componente de cobertura en combinación con un di u oligoisocianato, un di u oligo-ácido clorhídrico, un di u oligocloroformiato y una resina epoxi como segundo componente de cobertura.

En una realización particularmente preferida, la cobertura se compone de un poliuretano, de una poliurea o de una combinación de los mismos. En otra realización preferida, durante el paso de dispersión se emplea un disolvente inmiscible en agua, que se elimina por extracción de disolventes antes o después de la formación de la cobertura. En una realización particularmente preferida, el disolvente inmiscible en agua tiene un punto de ebullición por debajo de 100°C a presión normal. Como disolventes inmiscibles en agua se prefieren especialmente los ésteres. El acetato de etilo es un disolvente inmiscible en agua preferido porque también entraña un bajo riesgo de inflamabilidad comparado con otros disolventes orgánicos.

Un disolvente inmiscible en agua es un disolvente orgánico que presenta una baja miscibilidad en agua. Baja miscibilidad se define como cualquier combinación agua-disolvente que forme un sistema de dos fases a 20°C cuando se mezclen en una proporción volumétrica de uno a uno.

El método para preparar una dispersión de cápsulas incluye preferiblemente los siguientes pasos:

a) preparar una solución no acuosa de un primer reactante para formar una cobertura polimérica, uno o más compuestos térmicamente curables y, opcionalmente, un disolvente orgánico inmiscible en agua que tiene un punto de ebullición inferior al del agua,

- b) preparar una solución acuosa de un segundo reactante para formar la cobertura polimérica,
 c) dispersar la solución no acuosa a alto cizallamiento en la solución acuosa,
 d) opcionalmente, extraer el disolvente orgánico inmiscible en agua de la mezcla de la solución acuosa y de la solución no acuosa, y
 e) preparar la cobertura polimérica alrededor de los uno o más compuestos térmicamente curables mediante polimerización interfacial de los primer y segundo reactantes para formar la cobertura polimérica.

La dispersión de cápsulas puede entonces terminar de convertirse en una tinta de inyección por adición de p. ej. agua, humectantes, tensioactivos y otras sustancias por el estilo.

En el núcleo de la cápsula también pueden incluirse otros aditivos, tales como, por ejemplo, fotoestabilizadores, partículas y polímeros conductores, partículas magnéticas y otros componentes indicados para la aplicación específica para la que vaya a utilizarse la tinta de inyección.

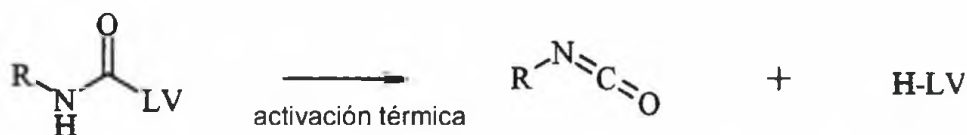
Química térmicamente reactiva

En una realización preferida de la tinta de inyección según la presente invención, los uno o más reactantes químicos incluyen un compuesto térmicamente curable. El compuesto térmicamente curable es preferiblemente un compuesto oligomérico o polimérico de bajo peso molecular funcionalizado con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un epóxido, un oxetano, una aziridina, una azetidina, una cetona, un aldehído, una hidrazida y un isocianato bloqueado. En otra realización preferida, el compuesto térmicamente curable o las sustancias químicas térmicamente reactivas se selecciona(n) del grupo que consta de un producto de condensación opcionalmente eterificado de formaldehído y melamina, un producto de condensación opcionalmente eterificado de formaldehído y urea y una resina de fenol-formaldehído, preferiblemente un resol.

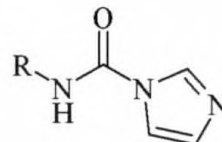
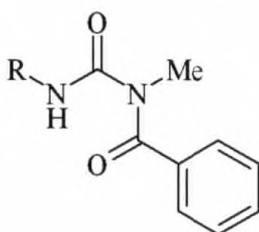
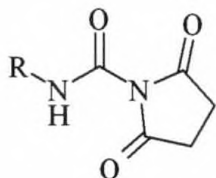
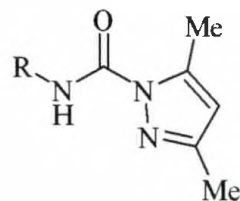
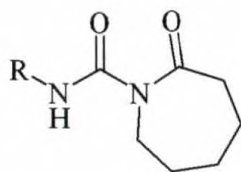
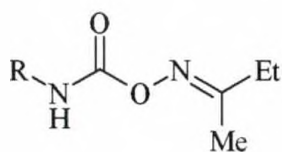
La química térmicamente reactiva puede ser un sistema de un componente o de dos componentes. Se define un sistema de un componente como un sistema reactivo que es capaz de formar una resina polimérica o una red reticulada al reaccionar por sí mismo una vez que se activa térmicamente. Se define un sistema de dos componentes como un sistema reactivo que es capaz de formar una resina polimérica o una red reticulada al reaccionar con un segundo componente presente en el sistema una vez que se activa térmicamente. El segundo componente puede estar presente en la fase acuosa continua, en una fase dispersa distinta, p. ej. en el núcleo de una cápsula, en el sustrato empleado para la impresión por inyección de tinta o en una combinación de los mismos. Los sistemas térmicamente reactivos de dos componentes típicos se seleccionan del grupo que consta de una cetona o un aldehído y una hidrazida, un epóxido o un oxetano y una amina, un isocianato bloqueado y un alcohol, y un isocianato bloqueado y una amina. En particular, se prefieren los isocianatos bloqueados.

La síntesis de isocianatos bloqueados es ampliamente conocida por los expertos en la técnica y ha sido revisada por Wicks D.A. y Wicks Z.W. Jr. (Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999)) y por Delebecq *et al.* (Chem; Rev., 113, 80-118 (2013)). Los isocianatos bloqueados clásicos se definen como componentes químicos que son capaces de formar isocianatos a partir de un precursor al tratarse térmicamente. En general, la reacción puede resumirse según la ecuación 1 mostrada a continuación.

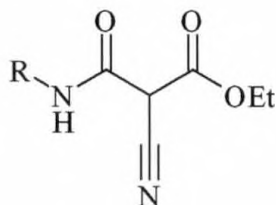
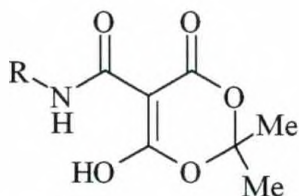
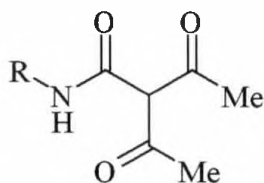
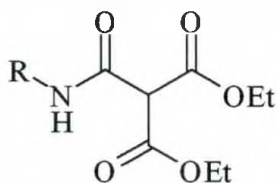
Ecuación 1:



La temperatura de activación, también llamada temperatura de desbloqueo, depende del grupo saliente y se elige en función de la aplicación. A continuación se muestran precursores de isocianato adecuados que tienen una temperatura de desbloqueo variable de entre 100°C y 160°C.



5 Los compuestos de metileno activos como agentes bloqueantes son muy utilizados como alternativas a los isocianatos bloqueados clásicos, y funcionan según un camino de reacción alternativo que no produce un isocianato intermedio sino que hace que el sistema se reticule mediante la formación de ésteres, tal y como se divulga en *Progress in Organic Coatings*, 36, 148-172 (1999), párrafo 3.8. A continuación se dan ejemplos adecuados de isocianatos bloqueados con un grupo metileno activo:

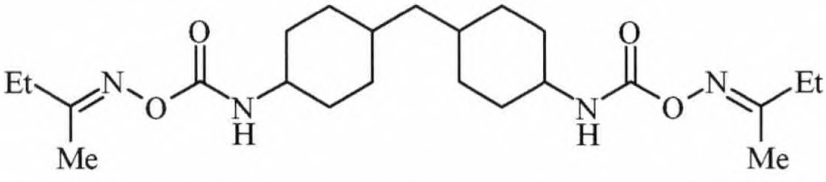
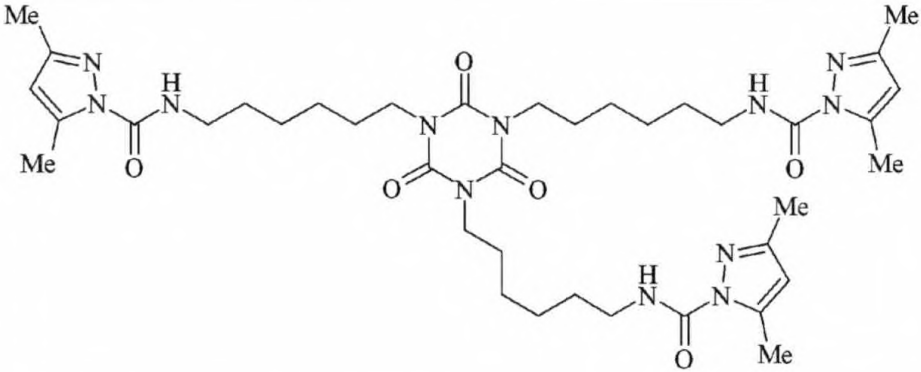
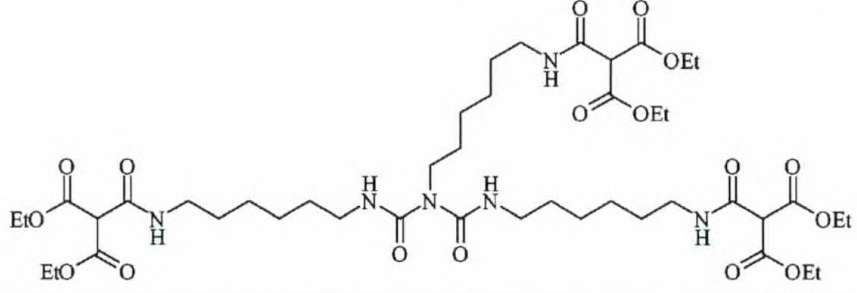
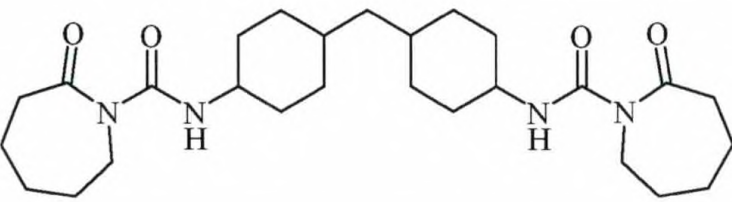
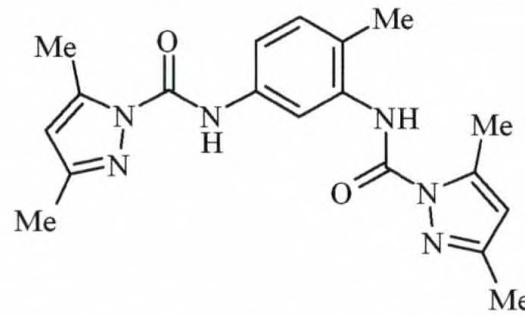
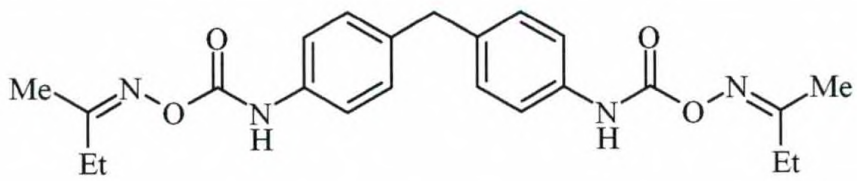


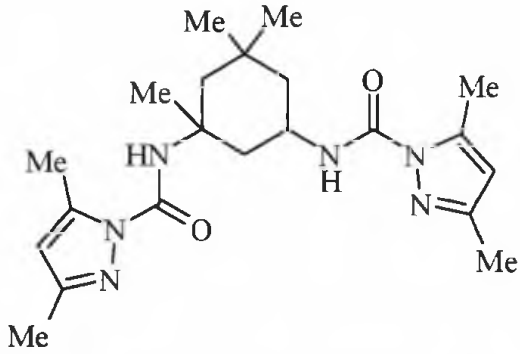
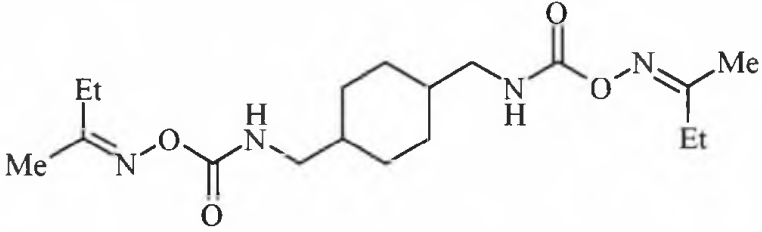
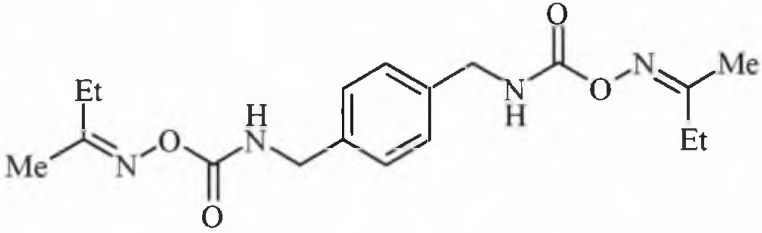
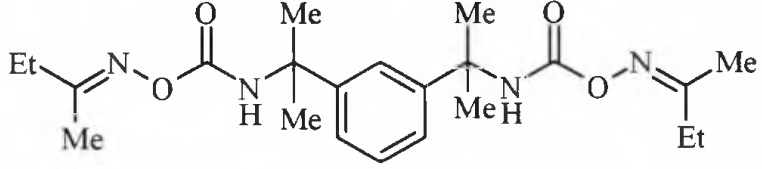
10 En una realización preferida, el isocianato bloqueado es un isocianato bloqueado polifuncional que tiene dos a seis funciones isocianato bloqueado. Son particularmente preferidos los isocianatos bloqueados tri- y tetrafuncionales.

15 Los isocianatos bloqueados preferidos son precursores capaces de formar un isocianato di- o multifuncional por activación térmica y seleccionados del grupo que consta de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de toluilo, diisocianato de xilileno, un trimero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de dicitlohexilmetano y productos de condensación de uno o más de dichos isocianatos. Otros isocianatos bloqueados preferidos son derivados de la serie Takenate™ de isocianatos (Mitsui), la serie Duranate™ (Asahai Kasei Corporation) y la serie Bayhydur™ (Bayer AG).

20 Los isocianatos bloqueados adecuados pueden seleccionarse de entre la serie Trixene™ (Baxenden Chemicals LTD) y la serie Bayhydur™ (Bayer AG). En la siguiente Tabla 1 se listan ejemplos preferidos de isocianatos bloqueados, sin limitarse a los mismos.

25 Tabla 1

	ISO-1
	ISO-2
	ISO-3
	ISO-4
	ISO-5
	ISO-6

	ISO-7
	ISO-8
	ISO-9
	ISO-10

En otra realización, la tinta de inyección según la presente invención puede además comprender un catalizador para activar dichas sustancias químicas térmicamente reactivas. El catalizador se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un ácido Brönsted, un ácido Lewis y un generador de ácido térmico. El catalizador puede estar presente en la fase continua acuosa, en el núcleo de la cápsula o en una fase dispersa separada.

Medio acuoso

Las cápsulas están dispersas en un medio acuoso. El medio acuoso puede componerse de agua, pero incluye preferiblemente uno o más disolventes orgánicos. Otros compuestos, como por ejemplo monómeros y oligómeros, tensioactivos, colorantes, compuestos alcalinos y fotoestabilizadores, pueden disolverse o dispersarse en el medio acuoso.

Los uno o más disolventes orgánicos pueden añadirse por diferentes razones. Por ejemplo, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución de un compuesto en el medio acuoso.

El medio acuoso puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta de inyección, particularmente el agua en la tinta de inyección. Un humectante es un disolvente orgánico cuya velocidad de evaporación es inferior a la de agua.

Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodiol, propanodiol, propanotriol, butanodiol, pentanodiol, y hexanodiol, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Un humectante preferido es glicerol.

Preferiblemente, el humectante se añade a la formulación de tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, el medio acuoso contiene al menos un agente tensioactivo. El agente tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y se añade preferiblemente en una cantidad inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y más preferiblemente en una cantidad inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Entre los tensioactivos adecuados se incluyen sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

El medio acuoso puede contener un biocida para evitar las proliferaciones microbianas no deseadas que pueden producirse con el paso del tiempo. El biocida puede usarse solo o combinado.

Los biocidas adecuados para la tinta de inyección de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

Los biocidas preferidos son Proxel™ GXL y Proxel™ Ultra 5, disponibles en ARCH UK BIOCIDES, y Bronidox™, disponible en COGNIS.

Al medio acuoso se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,0% en peso con respecto, en ambos casos, al peso total de la tinta de inyección.

El medio acuoso puede contener además al menos un agente espesante para ajustar la viscosidad en la tinta de inyección.

Entre los espesantes adecuados se incluyen urea o derivados de urea, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, quitina derivada, almidón derivado, carragenano, pululano, proteínas, poli(ácido estirenosulfónico), poli(anhídrido estireno-comaleico), poli(anhídrido alquil vinil éter-comaleico), poli(acrilamida, poli(acrilamida parcialmente hidrolizada, poli(ácido acrílico), poli(alcohol vinílico), poli(acetato vinílico parcialmente hidrolizado), poli(acrilato hidroxietílico), poli(metil vinil éter), polivinilpirrolidona, poli(2-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina) y poli(cloruro dialildimetilamonio).

Se añade, preferiblemente, una cantidad de espesante de entre el 0,01 y el 20% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso en relación con la tinta de inyección.

La tinta de inyección puede contener además al menos un antioxidante para mejorar la estabilidad de almacenamiento de una imagen.

Como antioxidante para mejorar la estabilidad de almacenamiento de una imagen se puede utilizar en la presente invención una variedad de agentes antidecoloración del tipo orgánico y del tipo de complejo metálico. Entre los agentes antidecoloración orgánicos se incluyen hidroquinonas, alcoxifenoles, dialcoxifenoles, fenoles, anilinas, aminas, indanos, cumaronas, alcóxianilinas y heterociclos. Entre los complejos metálicos se incluyen complejos de níquel y complejos de cinc. Más en particular, compuestos como los descritos en Research Disclosure, N° 17643, VII, Sección I o J, N° 15162, N° 18716, columna izquierda a la página 650, N° 36544, página 527, N° 307105, página 872, y la patente citada en N° 15162, y compuestos según la fórmula de los compuestos típicos y ejemplos de compuestos descritos a las páginas 127 a 137 del documento JP 62215272 A (FUJI).

Se añade una cantidad de antioxidante de entre el 0,1 y el 30% en peso, más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

El medio acuoso puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen aminas orgánicas, NaOH, KOH, NEt₃, NH₃, HCl, HNO₃ y H₂SO₄. En una realización preferida, las tintas de inyección tienen un pH superior a 7. Un pH de 7, 8 o más puede influir de manera ventajosa en la estabilización electrostática de las cápsulas, especialmente cuando los grupos dispersantes son grupos ácido carboxílico.

El medio acuoso también puede contener partículas de látex polimérico. No existen restricciones reales en cuanto al tipo de látex polimérico usado en el medio acuoso. El látex polimérico es preferiblemente un látex autodispersable, es decir un látex que contiene grupos iónicos o ionizables tales como, por ejemplo, los grupos dispersantes de las cápsulas.

El látex de polímero puede seleccionarse entre un látex basado en acrilato, un látex basado en estireno, un látex basado en poliéster y un látex basado en poliuretano. El látex de polímero es preferiblemente un látex de poliuretano, más

preferiblemente un látex de poliuretano autodispersable. El término "basado en poliuretano" significa que la mayor parte del polímero en el látex de polímero se compone de poliuretano. Preferiblemente al menos un 50% en peso, más preferiblemente al menos un 70% en peso del polímero en el látex de poliuretano se compone de poliuretano.

5 En una realización particularmente preferida, el medio acuoso contiene partículas de látex interreticulables, más preferiblemente partículas de látex interreticulables basadas en poliuretano. En el documento EP 2467434 A (HP) se divulgan ejemplos adecuados de partículas de látex interreticulables.

10 Preferiblemente se usa un reticulante para reticular los monómeros polimerizados de las partículas de látex con el fin de mejorar la durabilidad de la partícula de látex. El reticulante puede ser un compuesto separado o un monómero reticulante. Por ejemplo, en un látex basado (parcialmente) en acrilato, el reticulante puede ser un monómero polifuncional o oligómeros tales como, sin limitarse a los mismos, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, tri- y tetraacrilato de pentaeritritol, N,N'-metilen-bis-acrilamida, divinilbenceno y combinaciones de los mismos, mezclas de los mismos y derivados de los mismos. Cuando están presentes, los reticulantes comprenden preferiblemente de 0,1% en peso a 15% en peso de los monómeros polimerizados.

20 El látex de polímero en la invención es preferiblemente un látex de polímero autodispersable y más preferiblemente un látex de polímero autodispersable que tiene un grupo carboxilo. Que un látex de polímero sea autodispersante significa que no requiere un emulsionante libre y que puede entrar en un estado dispersado en un medio acuoso incluso en ausencia de otros tensioactivos debido a que hay un grupo funcional, preferiblemente un grupo ácido o una sal del mismo, enlazado covalentemente al látex. A la hora de preparar un látex de polímero autodispersante se emplea preferiblemente un monómero que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico.

Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido carboxílico insaturado se incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico y el ácido 2-metacriloloximetilsuccínico. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido sulfónico insaturado se incluyen el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-sulfopropil(met)acrilato y el bis-(3-sulfopropil)-itaconato. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido fosfórico insaturado se incluyen el ácido vinilfosfórico, el vinilfosfato y el bis(metacriloxietil)fosfato.

Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea (T_g) del látex no supera los 70°C, más preferiblemente no supera los 50°C..

35 Preferiblemente, la temperatura mínima de formación de película (MFT) del látex polimérico se encuentra entre los -50 y los 70°C, más preferiblemente entre los -40 y los 50°C.

40 Preferiblemente, el tamaño de partícula de las partículas de látex en la tinta de inyección es inferior a 300 nm, más preferiblemente inferior a 200 nm, como medido por difracción láser, por ejemplo, utilizando un Beckman Coulter™ LS 13320.

Estabilizadores

45 La tinta de inyección puede contener un estabilizador en el medio acuoso, pero preferiblemente el fotoestabilizador está incluido en el núcleo de la cápsula. Al estar el estabilizador incluido en el núcleo de la cápsula, resulta más efectivo, puesto que está situado en las inmediaciones del colorante.

50 Los estabilizadores se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de antioxidantes primarios, tales como fenoles estéricamente impedidos, antioxidantes secundarios, tales como compuestos fosforosos trivalentes, desactivadores metálicos, agentes absorbentes de radiación infrarroja, tales como hidroxibenzofenonas, benzotriazol-2-fenoles y triazinil-fenoles y fotoestabilizadores de amina impedida. En la publicación *Plastic Additives Handbook*, 5ª edición, p. 98 a 136 (ed. Hans Zweifel, Hansen Publisher München, ISBN 3-446-21654-4) se divulgan estabilizadores adecuados.

Colorantes

Los colorantes utilizados en la tinta de inyección pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos thereof.

60 No hay ninguna limitación particular en cuanto al colorante que hay que usar, y puede seleccionarse apropiadamente de entre varios colorantes conocidos según la aplicación. Por ejemplo, se prefiere el uso de un pigmento para formar una imagen superior en cuanto a su resistencia a la decoloración y a los agentes meteorológicos. Por el contrario, se prefiere usar un tinte cuando se quiere formar sobre una película transparente una imagen superior en cuanto a su transparencia. Como tinte puede utilizarse tanto un tinte soluble en agua como uno soluble en aceite. Preferiblemente, el tinte es un tinte soluble en aceite porque puede incorporarse en el núcleo de la cápsula y presenta una resistencia al agua mucho mejor que las imágenes impresas con tintes solubles en agua en el medio acuoso. De hecho, se ha

observado que colorantes tales como los tintes dispersos están bien protegidos cuando se incorporan en el núcleo de la cápsula, incluso frente a sustancias químicas agresivas como el hipoclorito. A esto último puede sacársele partido en la impresión por inyección de tinta sobre textiles para permitir una limpieza a fondo utilizando detergentes concentrados.

5 Preferiblemente, el colorante es un pigmento o un tinte polimérico por motivos de resistencia a la luz.

Los pigmentos pueden ser de color negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares. Un pigmento de color puede escogerse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

10 En los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) se divulgan pigmentos adecuados.

15 Una ventaja de incluir los pigmentos en el núcleo de la cápsula es que no es realmente necesaria una gran estabilidad de dispersión del pigmento, ya que las cápsulas en la tinta de inyección estabilizan la dispersión. Siempre que los pigmentos estén lo suficientemente dispersos como para poder manejarse en el proceso de formación de cápsulas, no será necesario optimizar la estabilidad de dispersión.

20 Preferiblemente, los pigmentos se incluyen en el núcleo de las cápsulas, pero, alternativamente, las partículas de pigmento pueden incluirse en el medio acuoso. El pigmento de color puede dispersarse utilizando un dispersante polimérico, pero preferiblemente se emplea un pigmento autodispersante. Éste impide la interacción del dispersante polimérico con los grupos dispersantes de las cápsulas en la tinta de inyección, puesto que la estabilidad de dispersión del pigmento se logra mediante la misma técnica de estabilización electrostática que se utilizó para las cápsulas.

25 Un pigmento autodispersable es un pigmento que presenta en su superficie grupos hidrófilos aniónicos o catiónicos covalentemente enlazados, tales como grupos formadores de sales o los mismos grupos que se utilizaron como grupos dispersantes para las cápsulas, los cuales permiten que el pigmento se disperse en un medio acuoso sin tener que usar un tensioactivo o una resina.

30 La tecnología para fabricar pigmentos autodispersables es ampliamente conocida. Por ejemplo, en el documento EP 1220879 A (CABOT) se dan a conocer pigmentos que tiene unidos a) al menos un grupo éster y b) al menos un grupo iónico orgánico y al menos un contraión anfifilo, en los que el contraión anfifilo tiene una carga opuesta a la del grupo iónico orgánico que es adecuada para elaborar tintas de inyección. Además, en el documento EP 906371 A (CABOT) se divulga un pigmento de color modificado en superficie adecuado que tiene unidos grupos orgánicos hidrófilos que contienen uno o más grupos iónicos o grupos ionizables. Entre los pigmentos autodispersables de color adecuados que se encuentran disponibles en el mercado están, por ejemplo, los colorantes para inyección de tinta CAB-O-JET™ de CABOT.

40 Las partículas de pigmento en las tintas de inyección deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la intensidad de color y ralentizar la sedimentación.

45 El tamaño medio de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 µm. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

50 Sin embargo, en el caso de tintas de inyección de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

65 La Tabla 2 en el párrafo [0116] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. En los párrafos [0117] y [0118] del documento WO

2008/074548 (AGFA GRAPHICS) se describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

Además, se pueden usar colorantes especiales, tales como pigmentos fluorescentes para crear efectos especiales en la ropa, y pigmentos metálicos para darles a los textiles un aspecto lujoso mediante la impresión de colores dorados y plateados.

Si el pigmento de color se incluye en el núcleo de la cápsula, se utiliza ventajosamente un dispersante polimérico para mejorar la estabilidad de dispersión y facilitar el manejo durante la fabricación de las cápsulas.

Los dispersantes poliméricos adecuados son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

Dispersantes adecuados son los dispersantes DISPERBYK™, disponibles en BYK CHEMIE, los dispersantes JONCRYL™, disponibles en JOHNSON POLYMERS, y los dispersantes SOLSPERSE™, disponibles en ZENECA. En el documento MC CUTCHEON, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129, se describe una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en peso Mw inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Para las tintas de inyección blancas, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 40%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 35% en peso, cada uno con respecto al peso de la tinta de inyección. Una cantidad inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente.

En general, los tintes sufren de más decoloración que los pigmentos, pero no generan problemas de eyectabilidad. En una realización preferida, los tintes son tintes dispersos. Los tintes dispersos son tintes insolubles en agua y son los únicos tintes que son capaces de teñir las fibras de poliéster y de acetato. Se prefieren tales tintes, ya que pueden incorporarse fácilmente en el núcleo de las cápsulas. Normalmente, una molécula de tinte disperso está basada en una molécula de azobenceno o de antraquinona a la que están unidos grupos nitro, amina, hidroxilo, etc.

Disperse Red 1, Disperse Orange 37, Disperse Red 55 y Disperse Blue 3 son ejemplos adecuados de tintes dispersos.

Como tintes dispersos para uso en la tinta de la presente invención puede usarse cualquier tinte disperso conocido. Entre los se incluyen particularmente C.I. Disperse Yellow 42, 49, 76, 83, 88, 93, 99, 114, 119, 126, 160, 163, 165, 180, 183, 186, 198, 199, 200, 224 y 237, C.I. Disperse Orange 29, 30, 31, 38, 42, 44, 45, 53, 54, 55, 71, 73, 80, 86, 96, 118 y 119, C.I. Disperse Red 73, 88, 91, 92, 111, 127, 131, 143, 145, 146, 152, 153, 154, 179, 191, 192, 206, 221, 258, 283, 302, 323, 328 y 359, C.I. Disperse Violet 26, 35, 48, 56, 77 y 97, C.I. Disperse Blue 27, 54, 60, 73, 77, 79, 79:1, 87, 143, 165, 165:1, 165:2, 181, 185, 197, 225, 257, 266, 267, 281, 341, 353, 354, 358, 364, 365, y 368 y similares, y pueden usarse los tintes que son adecuados para obtener el matiz y las resistencias en la aplicación.

Se usa preferiblemente un conjunto de tintas de inyección que contienen tintes dispersos, por ejemplo un conjunto de tintas de inyección CMYK.

Una tinta de inyección cian preferida (tinta "C") contiene un tinte disperso seleccionado del grupo que consta de C.I.

Disperse Blue 27, C.I. Disperse Blue 60, C.I. Disperse Blue 73, C.I. Disperse Blue 77, C.I. Disperse Blue 77:1, C.I. Disperse Blue 87, C.I. Disperse Blue 257, C.I. Disperse Blue 367 y mezclas de los mismos.

- 5 Una tinta de inyección magenta preferida (tinta "M") contiene un tinte disperso magenta seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Red 55, C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Red 82, C.I. Disperse Red 86, C.I. Disperse Red 86:1, C.I. Disperse Red 167:1, C.I. Disperse Red 279 y mezclas de los mismos.

- 10 Una tinta de inyección amarilla preferida (tinta "Y") contiene un tinte disperso amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Yellow 64, C.I. Disperse Yellow 71, C.I. Disperse Yellow 86, C.I. Disperse Yellow 114, C.I. Disperse Yellow 153, C.I. Disperse Yellow 233, C.I. Disperse Yellow 245 y mezclas de los mismos.

Una tinta de inyección negra preferida (tinta "K") contiene un tinte disperso negro o una mezcla de tintes dispersos de color distinto que se selecciona de manera que la mezcla tenga un color negro.

- 15 Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección contiene otras tintas de inyección de color, más preferiblemente al menos una tinta de inyección que contiene un tinte disperso seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Violet 26, C.I. Disperse Violet 33, C.I. Disperse Violet 36, C.I. Disperse Violet 57, C.I. Disperse Orange 30, C.I. Disperse Orange 41, C.I. Disperse Orange 61 y mezclas de los mismos.

- 20 Preferiblemente, la cantidad de los pigmentos y/o las tintas se encuentra en el rango de 0,1 a 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Agentes de conversión optotérmicos

- 25 El agente de conversión optotérmico puede ser cualquier compuesto adecuado que absorba luz en el intervalo de longitudes de onda de emisión de la fuente de luz infrarroja.

- 30 Preferiblemente, el agente de conversión optotérmico es un tinte infrarrojo, ya que esto facilita su manejo para introducirlo en la tinta de inyección. El tinte absorbente de rayos infrarrojos puede incluirse en el medio acuoso, pero preferiblemente se incluye en el núcleo de la cápsula. En éste, la transferencia de calor normalmente es mucho más efectiva.

- 35 Entre los ejemplos adecuados de tintes absorbentes de luz infrarroja están incluidos, pero no están limitados a, indoles de polimetilo, tintes IR de complejo metálico, verde de indocianina, tintes de polimetina, tintes de croconio, tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de escuarilio, tintes de calcogenopiriloarilideno, tintes de complejo de tiolato de metal, tintes de bis(calcogenopirilo)polimetina, tintes de oxiindolicina, tintes de bis(aminoaril)polimetina, tintes de indolicina, tintes de pirilio, tintes quinoides, tintes de quinona, tintes de ftalocianina, tintes de naftalocianina, tintes azoicos, tintes de azometina (metalizada) y combinaciones de los mismos.

- 40 La cantidad de los uno o más agentes de conversión optotérmica se encuentra en el rango del 0,1% en peso al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

- 45 La tinta de inyección puede eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

- 50 Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo, los cabezales térmicos y los cabezales de inyección por válvula.

- 60 El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional, también denominada impresión de pasadas múltiples, para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un "proceso de impresión de pasada única", que pueden realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie del sustrato se transporta
65 bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Dispositivos de curado

La impresora de inyección de tinta puede contener una unidad de secado para eliminar el agua y los disolventes orgánicos de la imagen impresa por inyección de tinta. Sin embargo, a veces puede combinarse o sustituirse por el medio de curado para curar las sustancias químicas térmicamente reactivas presentes en las cápsulas. Alternativamente, la impresora de inyección de tinta puede incluir únicamente la unidad de secado para eliminar el agua y los disolventes orgánicos de la imagen impresa por inyección de tinta, mientras que la energía térmica de curado se aplica más tarde, i.e. el medio de curado térmico se encuentra fuera de la línea.

Si hay un agente de conversión optotérmico presente, el medio de curado puede ser una fuente de luz adecuada. Preferiblemente, el agente de conversión optotérmico consta de uno o más tintes absorbentes de rayos infrarrojos, para los que se emplea una fuente de luz infrarroja. Puede utilizarse cualquier fuente de luz infrarroja, siempre y cuando al menos parte de la luz emitida sea apropiada para activar la química térmica. Los medios de curado infrarrojo pueden incluir un láser infrarrojo, un diodo láser infrarrojo, LED infrarrojos o una combinación de los mismos.

Puede conectarse una fuente de luz infrarroja al cabezal de impresión. La fuente de radiación infrarroja puede ser también, por ejemplo, una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la imagen impresa a curar y que puede ser adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

En la impresora de inyección de tinta puede usarse o incorporarse cualquier medio térmico para curar las sustancias químicas térmicamente reactivas. Entre los medios de radiación térmica adecuados se encuentran, por ejemplo, un horno, un autoclave, medios de generación de vapor (p. ej. un denominado 'vaporizador en línea'), rodillos calentados y otros aparatos por el estilo. Cuando se emplean múltiples impresoras de inyección de tinta, los medios térmicos también puede ubicarse fuera de la línea, p. ej. como parte de una línea de fabricación de textiles.

EjemplosMétodos de mediciónTensión superficial

La tensión superficial estática de las tintas curables por radiación se midió usando un tensiómetro KRÜSS tensiometer K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

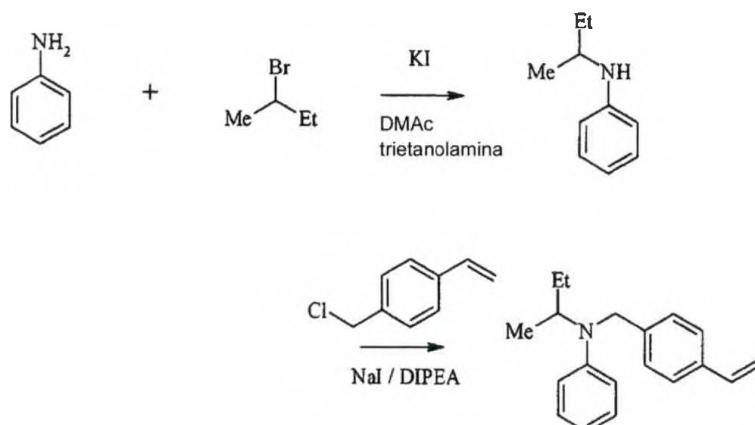
Viscosidad

La viscosidad de la tinta de inyección se midió con un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25°C a 12 rotaciones por minuto (RPM) usando un huso (*spindle*) CPE 40. Esto corresponde a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹.

Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Sigma-Aldrich (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

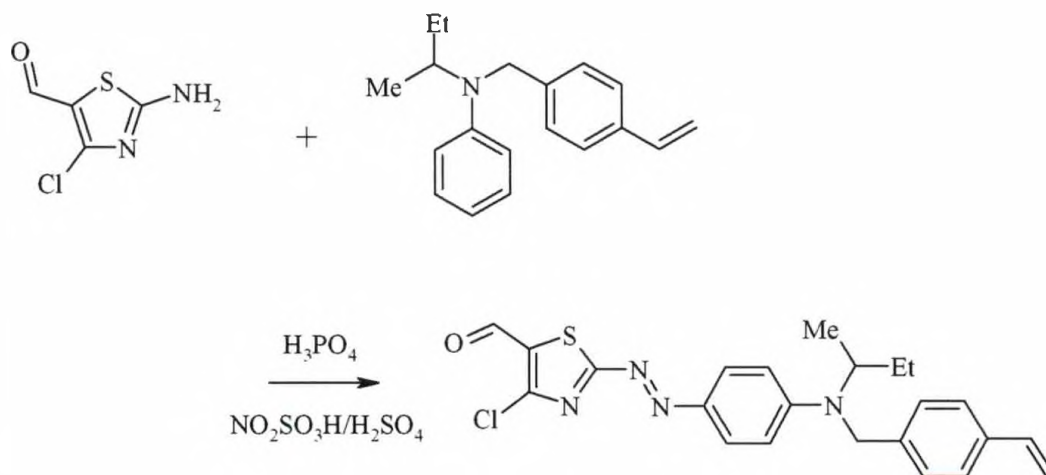
Trixene™ BI7982 fue facilitado por Baxenden Chemicals LTD.
 Takenate™ D110N fue facilitado por Mitsui Chemicals Inc.,
 Tinte-1 se ha preparado según el siguiente procedimiento:
 la síntesis de la anilina:



Se añadieron 398,4 g (2,4 mol) de yoduro de potasio a 400 ml de dimetilacetamida. La mezcla se calentó a 65°C y se añadieron 329 g (2,4 mol) de 2-bromobutano. Se agitó la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se calentó la mezcla a 78 °C y a continuación se añadió una mezcla de 148,8 g (1,6 mol) de anilina y 310,4 g (2,08 mol) de trietanolamina en un lapso de dos horas, manteniéndose la temperatura a 78°C. Se dejó continuar la reacción durante tres horas a 78-80°C. Se añadieron 800 ml de agua y 200 ml de acetato de etilo y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se mantuvo la mezcla a 50°C y se aisló la fracción orgánica. Se lavó la fracción orgánica dos veces con 400 ml de agua y se eliminaron todos los disolventes a presión reducida a 75°C. Se aislaron 222 g de isobutilanilina (y : 93%, análisis TLC sobre TLC Silica Gel 60F₂₅₄, provisto por Merck, utilizando cloruro de metileno como eluyente : R_f : 0,5). Se usó la isobutilanilina cruda sin purificación adicional.

Se disolvieron 36,6 g (0,24 ml) de estireno de clorometilo, 30 g (0,20 mol) de isobutilanilina, 32,3 g (0,25 mol) de etil-diisopropilamina y 1 g (0,006 mol) de yoduro de potasio en 80 ml d dimetilacetamida. Se calentó la mezcla a 100°C y se dejó continuar la reacción durante durante 2 horas a 100°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se vertió en 1 l de agua. Se extrajo la mezcla con 200 ml de cloruro de metileno. Se aisló la fracción orgánica, se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna preparativa en una columna Macherey Nagel Chromabond Flash (MN-180 C18ec 45µm D60Å), utilizando metanol como eluyente. Se aislaron 29 g de la anilina derivada de estireno (y : 55%, análisis TLC sobre TLC Silica Gel 60F₂₅₄, provisto por Merck, utilizando hexano como eluyente : R_f : 0,5).

La síntesis de Tinte-1:



Se disolvieron 13 g (0,08 mol) de 2-amino-4-clorotiazol-5-carbaldehído (preparado según Masuda et al., Bioorganic and Medicinal Chemistry, 12(23), 6171-6182 (2004)) en 100 ml de ácido fosfórico. Se enfrió la mezcla a 0°C y se añadieron 20 g de una solución al 40% de NO₂SO₃H en ácido sulfúrico, manteniéndose la temperatura de la mezcla a 0°C. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 0°C. Se añadió esta solución a una solución de 21,2 g (0,08 mol) de la anilina derivada de estireno en 400 ml de una solución acuosa al 5% de ácido sulfúrico y 150 ml de metanol, manteniéndose la temperatura a 0°C. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 0°C. Se aisló Tinte-1 por filtración y se lavó con una mezcla de agua y metanol 1/1. Se redispersó el tinte crudo en metanol, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 25 g de Tinte-1 (y : 71%, análisis TLC sobre PartisilTM KC18C, provisto por Whatman, utilizando MeOH/0,25 M NaCl como eluyente : R_f : 0,4).

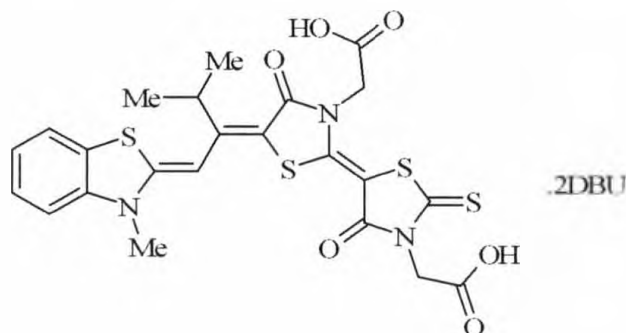
Mackam™ 151C y Mackam™ 151L fueron provistos por McIntyre Group LTD.

Lisina, glicerol, tetraetilenpentamina y trietanolamina fueron provistos por Aldrich.

Olfine™ E1010 was supplied by DKSH.

Pionin™ C158 dry es el compuesto al 100% obtenido tras evaporación del etanol a partir de Pionin-158, provisto por Takemoto Oil Fat Co. Ltd.

Tinte-2 (CASRN1020729-04-7) tiene la siguiente estructura y puede prepararse según los métodos divulgados en el documento EP 427892 A (AGFA):



Mowiol™ 488 es un alcohol polivinílico, provisto por CLARIANT.

Alkanol™ XC es un tensioactivo (CAS 68442-09-1) de DU PONT.

Capstone™ FS3100 es un tensioactivo fluorado de DU PONT.

Tego Twin™ 4000 es un tensioactivo Gemini con base de siloxano de EVONIK.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la metodología de encapsulación, en la que se encapsulan isocianatos bloqueados en una tinta de inyección como sustancias químicas térmicamente reactivas.

Síntesis de Caps-1

Se evaporaron 45,8 g de Trixene™ BI7982 a 60°C a presión reducida para eliminar 1-metoxi-2-propanol. Se redisolvió el residuo en 29,8 g de acetato de etilo. Se añadieron 15 g de Takenate™ D110N y 1 g de Tinte-1. Se añadió esta solución a una solución de 9,75 g de Mackam™ 151C, 3,25 g de lisina y 0,12 g de Olfine™ E1010 en 64 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 18000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 69,18 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta que alcanzar 150 mm de Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C y a continuación se redujo la presión aún más hasta que alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 20 g de agua, se añadieron 20 g más de agua y se calentó más la mezcla hasta alcanzar 50°C durante 16 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 2,7 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 1,087 µm.

Preparación y evaluación de la tinta de inyección INV-1

La dispersión Caps-1 tal y como se preparó anteriormente se usó para la formulación de la tinta de inyección INV-1, como se muestra en la Tabla 2. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta.

Tabla 2

% en peso de componente:	INV-1
Caps-1	40
Glicerol	45
Trietanolamina	0,2
Alkanol™ XC	0,1
Agua	14,7

La tinta de inyección INV-1 tenía una viscosidad de 10 mPa.s y una tensión superficial de 30 mN/m.

Se evaluó el rendimiento de inyección de la tinta de inyección INV-1 utilizando un sistema Dimatrix™ DMP2831

equipado con un cabezal de impresión Dimatrix™ de 10 pl estándar. Se inyectó la tinta sobre una placa de vidrio a 22°C utilizando una frecuencia de disparo de 5 KHz, una tensión de disparo de 20 a 25 V, una forma de onda estándar y una configuración de cartucho estándar. La tinta de inyección INV-1 demostró ser inyectable después de realizar un purgado intermedio.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la resistencia al lavado y la resistencia química de una tinta de inyección que contiene una cápsula térmicamente reactiva eyectada sobre un sustrato textil de algodón.

Síntesis de Caps-2

Se evaporaron 45,8 g de Trixene™ BI7982 a 60°C a presión reducida para eliminar 1-metoxi-2-propanol. Se redisolvió el residuo en 29,8 g de acetato de etilo. Se añadieron 15 g de Takenate™ D110N y 1 g de Tinte-1. Se añadió esta solución a una solución de 4,85 g de Pionin™ C-158 dry, 3,25 g de lisina y 0,12 g de Olfine™ E1010 en 68,9 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 18000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 68,18 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta que alcanzar 150 mm de Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C, y a continuación se redujo la presión aún más hasta que alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 20 g de agua, se añadieron 20 g más de agua y se calentó más la mezcla hasta alcanzar 50°C durante 16 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 2,7 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 0,968 µm.

Preparación y evaluación de la tinta de inyección INV-2

La dispersión Caps-2 como preparada anteriormente se usó para la formulación de la tinta de inyección INV-2, como se muestra en la Tabla 3. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta.

Tabla 3

% en peso de componente:	INV-2
Caps-2	40
Glicerol	45
Trietanolamina	0,2
Alkanol™ XC	0,1
Agua	14,7

La tinta de inyección INV-2 tenía una viscosidad de 10 mPa.s y una tensión superficial de 30 mN/m.

Resistencia al lavado

Se imprimió sobre algodón una zona lisa de tinta de inyección INV-2 utilizando un sistema Dimatrix™ DMP2831 equipado con un cabezal de impresión Dimatrix™ de 10 pl estándar. Se inyectó la tinta a 22°C utilizando una frecuencia de disparo de 5 KHz, una tensión de disparo de 20 a 25 V, una forma de onda estándar y una configuración de cartucho estándar.

Se cortó la muestra en tres partes, y se trató una parte de la muestra en un horno a 160°C durante 5 minutos. Se lavaron una de las muestras no tratadas y la muestra tratada térmicamente en una solución acuosa que contenía un 10% de una mezcla de detergentes facilitada por la empresa Bielen N.V. (Ref.: BEL00985) a 90°C durante 10 minutos.

Se compararon visualmente las tres muestras. No se vio ninguna diferencia visual entre la muestra de referencia y la muestra tratada térmicamente. El color de la muestra no tratada se fue completamente tras el lavado.

Cabe indicarse además que la encapsulación permite la impresión sobre textiles, tales como el algodón, que normalmente no están fácilmente disponibles para la impresión por inyección de tinta con tintes dispersos.

Resistencia química

Se imprimió una segunda zona lisa utilizando el mismo método descrito anteriormente. De nuevo, se cortaron las muestras en dos partes, y se trataron ambas partes en un horno a 160°C durante 5 minutos. Se trató una muestra con

una solución de hipoclorito al 5% durante 10 segundos y se dejó secar. Se evaluó visualmente el cambio de color. No pudo observarse ningún cambio de color entre la muestra tratada y la no tratada.

Como experimento de referencia, se preparó una solución al 1% de Tinte-1 en acetato de etilo. Se trató una muestra de algodón con la solución y se dejó secar. Se cortó la muestra en dos partes. Se trató una de las partes con una solución de hipoclorito al 5% durante 10 segundos y se dejó secar. Se observó visualmente el cambio de color. La muestra tratada con hipoclorito se decoloró por completo hasta quedar una mancha amarilla de fondo.

Esto demuestra que el tinte encapsulado tiene una resistencia química mucho más elevada comparado con el tinte no encapsulado. La gran resistencia química de un textil impreso con un tinte encapsulado puede aprovecharse para someter al textil a un lavado agresivo.

Ejemplo 3:

Este ejemplo ilustra la síntesis que tiene un tamaño medio de partícula submicrónico, es decir, nanocápsulas, y su uso en la impresión por inyección de tinta sobre distintos textiles basados en el poliéster.

Síntesis de Caps-3

Se evaporaron 45,8 g de Trixene™ BI7982 a 60°C a presión reducida para eliminar 1-metoxi-2-propanol. Se redisolvió el residuo en 29,8 g de acetato de etilo. Se añadieron 15 g de Takenate™ D110N y 1 g de Tinte-1. Se añadió esta solución a una solución de 4,85 g de Pionin™ C-158 dry, 3,25 g de lisina y 0,12 g de Olfine™ E1010 en 68,9 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 68,18 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta que alcanzar 150 mm de Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C, y a continuación se redujo la presión aún más hasta alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 20 g de agua, se añadieron 20 g más de agua y se calentó más la mezcla hasta alcanzar 50°C durante 16 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtró consecutivamente sobre un filtro de 1,6 µm y un filtro de 1 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 0,50 µm.

Preparación y evaluación de la tinta de inyección INV-3

La dispersión Caps-3 como preparada anteriormente se usó para la formulación de la tinta de inyección INV-3, como se muestra en la Tabla 4. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta.

Tabla 4

% en peso de componente:	INV-3
Caps-3	40
Glicerol	47
Trietanolamina	4
Alkanol™ XC	1
Agua	8

La tinta de inyección INV-3 tenía una viscosidad de 10 mPa.s y una tensión superficial de 33 mN/m.

Se imprimió una zona lisa de tinta de inyección INV-3 sobre distintos tipos de textiles Tex-1 a Tex-4, mostrados en la Tabla 5, utilizando un sistema Dimatrix™ DMP2831 equipado con un cabezal de impresión Dimatrix™ de 10 pl estándar. Se inyectó la tinta a 22°C utilizando una frecuencia de disparo de 5 KHz, una tensión de disparo de 20 a 25 V, una forma de onda estándar y una configuración de cartucho estándar.

Tabla 5

Tex-1	AJ DISPLAY FR 320cm X 100m UCT76 EO N.P. de AGFA GRAPHICS
Tex-2	AJ FLAG 100% Polyester 200 g/m ² de AGFA GRAPHICS
Tex-3	Flag 6043FLBF PES-FLAGFABRIC 100 % Polyester de GEORG+OTTO FRIEDRICH KG
Tex-4	AJ FLAG 310cm X 100m UCT76 EO N.P. de AGFA GRAPHICS

Resistencia al lavado

Se cortaron todas las muestras en tres partes, y se trató una parte de cada muestra en un horno a 160°C durante 5 minutos. Se lavaron una de las partes no tratadas de cada muestra y la parte tratada térmicamente de cada muestra en una solución acuosa que contenía un 10% de una mezcla de detergentes facilitada por la empresa Bielen N.V. (Ref.: BEL00985) a 90°C durante 10 minutos. Se evaluó visualmente la pérdida de densidad de color tanto para la parte tratada como para la no tratada de cada muestra.

Tabla 6

Muestra impresa	Parte no tratada	Parte tratada térmicamente
Tex-1	Pérdida total del color	Queda más de un 80% del color
Tex-2	Queda menos de un 5% del color	Queda más de un 90 % del color
Tex-3	Pérdida total del color	No se aprecia visualmente una pérdida de color
Tex-4	Queda menos de un 5% del color	No se aprecia visualmente una pérdida de color

A partir de la Tabla 6 puede deducirse que las tintas de inyección según la presente invención permiten una buena a excelente fijación de los tintes a distintos textiles basados en el poliéster.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de textiles impresos que incluye los pasos de:
a) imprimir por inyección de tinta una imagen sobre un sustrato textil utilizando una o más tintas de inyección que incluyen un medio acuoso y cápsulas compuestas de una cobertura polimérica que rodea un núcleo que contiene uno o más compuestos térmicamente curables, y
b) fijar térmicamente la imagen impresa por inyección de tinta.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que las cápsulas tienen un tamaño medio de partícula de no más de 4 μm , determinado por difracción láser dinámica.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que las cápsulas se dispersan en el medio acuoso utilizando un grupo dispersor enlazado covalentemente a la cobertura polimérica.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, en el que el grupo dispersor se selecciona del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.
- 25 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la tinta de inyección contiene un colorante seleccionado del grupo que consta de un pigmento y un tinte disperso.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cobertura polimérica incluye un polímero seleccionado del grupo que consta de una poliamida, un polímero basado en melamina, un polímero de poliurea, un polímero de poliuretano y copolímeros de los mismos.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cobertura polimérica está reticulada.
- 30 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto térmicamente curable es un compuesto funcionalizado con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un epóxido, un oxetano, una aziridina, una azetidina, una cetona, un aldehído, una hidrazida y un isocianato bloqueado.
- 35 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la tinta de inyección contiene un catalizador térmico seleccionado del grupo que consta de un ácido Brönsted, un ácido Lewis y un generador de ácido térmico.
- 40 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la tinta de inyección contiene un agente de conversión optotérmico.
- 45 11. Método según la reivindicación 10, en el que el agente de conversión optotérmico es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consta de textiles de algodón, textiles de seda, textiles de lino, textiles de yute, textiles de cáñamo, textiles de modal, textiles de fibras de bambú, textiles de fibras de piña, textiles de fibras de basalto, textiles de ramio, textiles basados en poliéster, textiles basados en acrílico, textiles de fibras de vidrio, textiles de fibras de aramida, textiles de poliuretano, textiles de polietileno de alta densidad y mezclas de los mismos.
- 50 13. Textil impreso por inyección de tinta que contiene una imagen impresa sobre un sustrato textil, en el que pigmentos y/o tintes dispersos están al menos parcialmente encapsulados por un material de cobertura polimérico procedente de cápsulas compuestas de una cobertura polimérica que rodea un núcleo.
- 55 14. Textil impreso por inyección de tinta según la reivindicación 13, en el que el sustrato textil se selecciona del grupo que consta de textiles de algodón, textiles de seda, textiles de lino, textiles de yute, textiles de cáñamo, textiles de modal, textiles de fibras de bambú, textiles de fibras de piña, textiles de fibras de basalto, textiles de ramio, textiles basados en poliéster, textiles basados en acrílico, textiles de fibras de vidrio, textiles de fibras de aramida, textiles de poliuretano, textiles de polietileno de alta densidad y mezclas de los mismos.
- 60 15. Textil impreso por inyección de tinta según la reivindicación 13 ó 14, en el que el material de cobertura polimérico contiene un grupo dispersor covalentemente enlazado seleccionado del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.

1/1

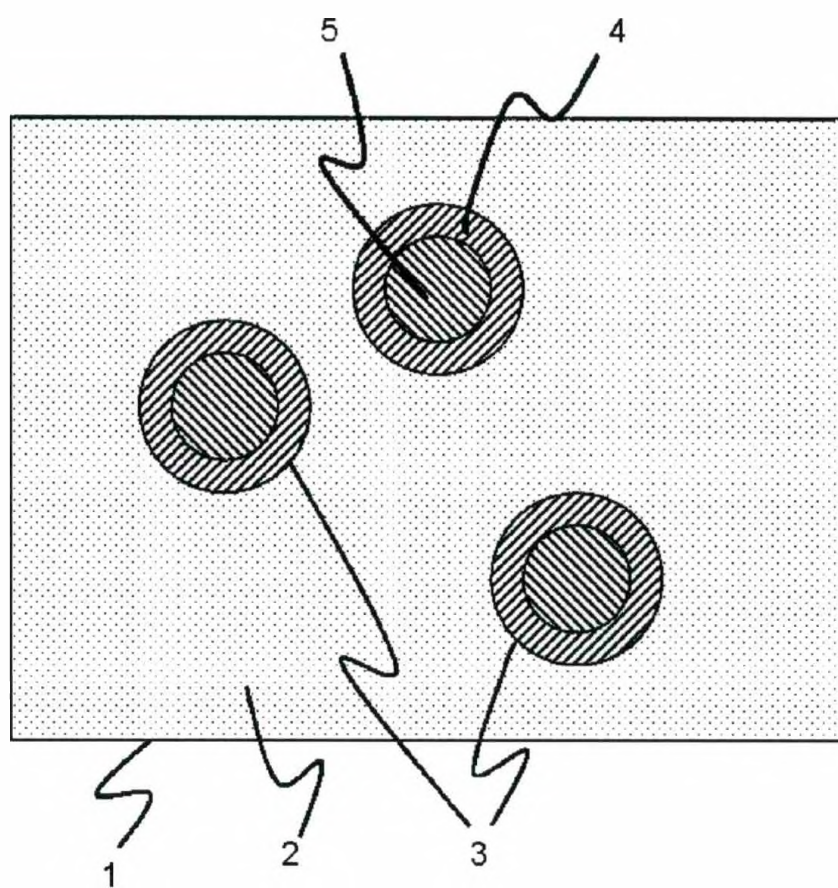


Fig. 1