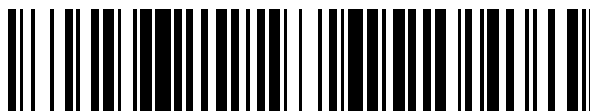


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 680**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2016 PCT/EP2016/068048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021278**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2016 E 16744426 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3331955**

54 Título: **Líquidos acuosos para impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:

03.08.2015 EP 15179461

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

01.04.2020

73 Titular/es:

**AGFA NV (100.0%)
IP Department 3622, Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**PETTON, LIONEL;
LOCCUFIER, JOHAN y
BERTELS, ELLEN**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 751 680 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).

DESCRIPCION

Líquidos acuosos para impresión por inyección de tinta.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a líquidos acuosos para la impresión por inyección de tinta para aplicaciones de impresión industriales, como la impresión de textiles, la impresión de cuero y similares.

10 **Antecedentes de la invención**

En la impresión de textiles cada vez se tiende más a realizar tiradas de impresión más cortas en respuesta a la evolución del mercado hacia diseños que cambian rápidamente y una mayor personalización. Las técnicas de impresión analógicas, tales como la serigrafía, se están volviendo cada vez menos atractivas como tecnologías de producción debido a las laboriosas operaciones preprensa, tales como los preparativos de malla, mientras que las técnicas de impresión digital están despertando cada vez más interés, ya que permiten imprimir directamente desde un fichero digital sin necesidad de realizar operaciones preprensa.

Los desarrollos iniciales de tintas para la impresión por inyección de tinta sobre textiles se centraron en tintas basadas en colorantes. Las tintas basadas en colorantes presentan varias desventajas. El tipo de colorante ha de seleccionarse en función del tipo de fibra del tejido. Para obtener una buena solidez al lavado y una buena solidez del color, los pre y postratamientos requeridos, tales como el vaporizado y el lavado, se traducen en un complejo flujo de trabajo que tiene un impacto ambiental considerable.

Para no tener que depender del tipo de fibra y reducir el impacto ambiental, avances recientes en tintas han tendido hacia tintas basadas en pigmentos combinadas con sustancias químicas de fijación para que los pigmentos se adhieran a las fibras. En la técnica anterior se han divulgado diversos enfoques de fijación de pigmentos en fibras con tintas basadas tanto en resinas reactivas como en resinas no reactivas.

En el documento **WO 03/029362** (COATES BROTHERS) se divulga una composición de tinta que comprende al menos un pigmento, al menos una resina dispersada seleccionada del grupo que consta de resinas acrílicas, resinas estireno-acrílicas, resinas butadieno-acrílicas, resinas de acrilonitrilo-butadieno y resinas de poliuretano, al menos un reticulante y un medio acuoso. Las resinas de melamina se divulgan como resinas particularmente preferidas.

En el documento **WO 2005/083017** (BASF) se divulga una tinta para la impresión sobre textiles que comprende agentes humectantes específicos para controlar la difusión. La tinta incluye un pigmento y un dispersante de poliuretano en combinación con una melamina como agente fijador.

En el documento **WO 2009/137753** (DUPONT) se divulga una tinta que comprende un colorante, un poliuretano reticulado específico diseñado para la estabilidad hidrolítica y un agente de post-curado seleccionado del grupo que consta de resinas de amida-formaldehído y resinas de amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de urea y isocianatos bloqueados, con resinas de melamina-formaldehído como realización preferida.

En el documento **WO 03/029362** (COATES BROTHERS), **WO 2005/083017** (BASF) y **WO 2009/137753** (DUPONT) se utilizan resinas de melamina disueltas como reticulante. Su fiabilidad de aplicación por chorro, un requisito imprescindible en un entorno industrial, ha resultado ser mala debido a una reticulación indeseada de las resinas de melamina disueltas en la boquilla de cabezal de impresión por inyección de tinta al evaporarse.

En el documento **US 5853861** (DUPONT) se divulga una combinación de tinta y textil, en la que la tinta comprende un pigmento y un polímero que tiene un grupo funcional seleccionado de entre un ácido, una base, una resina epoxi y un grupo hidroxilo, y en la que el textil comprende un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un hidroxilo, una amina, una amida y una fracción carbonilo y un reticulante seleccionado de entre componentes organometálicos e isocianatos específicos. Este enfoque requiere un tratamiento previo del textil con un reticulante específico, por lo que es menos preferido como enfoque, puesto que hace que el proceso de impresión sea más complejo.

En el documento **US 2009226678** (SEIKO EPSON) se divulga un conjunto de tintas que incluye una tinta pigmentada y un líquido de fijación que es una combinación de dos sistemas coloidales: partículas de polímero específicas que tienen una T_g inferior a -10°C como agente de fijación y una dispersión de isocianato bloqueado como reticulante. Que el rendimiento de impresión sea fiable depende en gran medida de equilibrar con cuidado el mecanismo de estabilización coloidal de los dos sistemas coloidales, lo cual tiene un impacto negativo en la vida útil del líquido de fijación. En el documento **US 2009226682** (SEIKO EPSON) se divulga una tinta para la impresión de textiles, en la que se añade un pigmento como tercer sistema coloidal, lo cual hace que, en el caso de aplicaciones industriales que requieran una estabilidad a largo plazo y una impresión fiable, la estabilidad de la tinta sea aún más crítica. Además, es bien sabido que, a concentraciones elevadas, los polímeros con una T_g baja corren el riesgo de

formar espontáneamente una película en la boquilla al evaporarse, lo cual da lugar a problemas de fiabilidad de aplicación por chorro.

5 En el documento **US 2012306976** (MATSUI SHIKISO CHEMICAL CO.) se divulga una tinta que comprende un pigmento, una resina a base de acrilato como dispersante de pigmento, un agente de fijación soluble en agua y un isocianato bloqueado como reticulante. El agente de fijación soluble en agua es un polímero soluble en agua, como un derivado de alcohol polivinílico o una resina a base de poliuretano. El reticulante es capaz de reticular el dispersante y el agente de fijación polimérico durante el tratamiento térmico a una temperatura de al menos 100°C. Cuando se emplean en grandes concentraciones, los polímeros solubles en agua tienen un impacto negativo en el rendimiento de aplicación por chorro, al afectar a la formación de gotas o provocar problemas de latencia. Debido al aumento de la viscosidad de tinta, estos polímeros solubles en agua solo pueden utilizarse como agente de fijación en pequeñas concentraciones, por lo cual la solidez al lavado y la solidez al frote que se consiguen son mediocres.

15 En el documento **EP 2647674 A** se proporciona un aglutinante para una tinta para la impresión por inyección de tinta. El aglutinante para una tinta para la impresión por inyección de tinta de la presente invención incluye un polímero vinílico dispersado en un medio acuoso mediante una resina de uretano que tiene un grupo hidrófilo. La resina de uretano y el polímero vinílico no están presentes en un estado en el que forman independientemente partículas de resina. El polímero vinílico comprende monómeros vinílicos que tienen un grupo funcional reticulable.

20 En el documento **WO 2012/035827 A** se divulga un aglutinante para una tinta para la impresión por inyección de tinta, en el que partículas de resina compuesta, formadas por reacción de un poliuretano con un compuesto epoxi, están dispersadas en un medio acuoso.

25 En el documento **EP 2441807 A** se divulga un aglutinante para una tinta para la impresión por inyección de tinta que incluye un polisiloxano, un poliuretano que tiene un grupo hidrófilo y un medio acuoso, en el que el polisiloxano y el poliuretano que tiene un grupo hidrófilo forman partículas de resina compuesta y en el que el polisiloxano está dispersado en el medio acuoso con el poliuretano que tiene un grupo hidrófilo. Los polisiloxanos y el poliuretano que tiene un grupo hidrófilo en las partículas de resina compuesta no están unidos químicamente entre sí.

30 En el documento **US 2003/199614 A** se divulga una composición de tinta de inyección que comprende partículas compuestas de un polímero y un colorante, en el que las partículas compuestas de un polímero y un colorante tienen una fase de pigmento y una fase polimérica. La fase de polímero de las partículas se forma in situ, en el que se añade una porción de un iniciador de polimerización por adición a una mezcla de colorantes acuosa antes de añadir una mezcla monomérica a la mezcla de colorantes en un proceso continuo.

35 Diversas aplicaciones industriales requieren una gran carga de pigmento en la tinta para alcanzar las velocidades de producción que son necesarias a un nivel de coste de fabricación aceptable. Por lo tanto, hay que diseñar tintas de inyección que tengan un gran contenido en sólidos, lo cual hace que sea particularmente complicado garantizar la fiabilidad de aplicación por chorro que se requiere en aplicaciones industriales, especialmente cuando hay que combinar las cargas de pigmento con sustancias químicas de fijación reactivas. Al aumentar el contenido en sólidos de las tintas basadas en resinas reactivas, la latencia, la formación espontánea de películas y una reticulación indeseada se vuelven más críticas.

45 Ninguno de los enfoques divulgados reúne todos los requisitos para conseguirse una impresión por inyección de tinta a gran velocidad en un entorno industrial como el de la impresión de textiles. Por lo tanto, todavía se necesitan tintas térmicamente reactivas que puedan admitir un gran contenido en pigmentos sólidos, al tiempo que se mantenga una gran fiabilidad de impresión para aplicaciones industriales, y que tengan una solidez al lavado, una solidez al color y una solidez al frote mejoradas.

50 **Resumen de la invención**

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un líquido de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 1.

55 Se descubrió que, al combinarse un reticulante térmico con un peso molecular medio inferior a 2000 y una resina polimérica para formar una partícula de resina compuesta termorreactiva, se obtenía una fiabilidad de impresión muy grande. Al utilizarse una resina polimérica anfífila, se obtuvo una dispersión especialmente estable de partículas de resina compuesta termorreactivas. Las imágenes en color impresas utilizando líquidos de impresión por inyección de tinta que contenían estas partículas de resina compuesta termorreactivas presentaron una solidez al lavado, una solidez al color y una solidez al frote excelentes.

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

65 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una representación esquemática de una realización preferida de un líquido de impresión por inyección

de tinta (1) según la invención que contiene un colorante (6) y una partícula de resina compuesta termorreactiva (2) en un medio acuoso (7), en la que la partícula de resina compuesta termorreactiva (2) consta de un reticulante térmico (5) y un polímero anfifílico que tiene segmentos poliméricos hidrófilos (3) y segmentos poliméricos hidrófobos (4).

5 La Figura 2 es una representación esquemática de una realización preferida de un líquido de impresión (1) similar al de la Figura 1, con la salvedad de que el colorante (6) está ubicado ahora dentro de la partícula de resina compuesta (2).

10 Un líquido de impresión por inyección de tinta (1) según la Figura 1 y la Figura 2, en el que se ha omitido el colorante, es un líquido de impresión por inyección de tinta incolora, que a veces también se denomina líquido de fijación.

15 La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de viscosidad de líquidos de impresión por inyección de tinta comparativos y de la invención en el Ejemplo 3.

Descripción de realizaciones

Definiciones

20 El término "imagen" significa cualquier forma de motivo decorativo o cualquier forma de información figurativa, tales como imágenes, logotipos, dibujos, fotografías, códigos de barras y texto.

25 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.

30 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 alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C₁ a C₆.

35 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino 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.

40 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.

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

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.

50 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo arileno sustituido o no sustituido, un grupo alcarileno sustituido o no sustituido y un grupo aralqueno sustituido o no sustituido contienen preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono y pueden ser sustituidos por uno, dos, o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

55 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.

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

65

Partículas de resina compuesta termorreactivas

5 Una partícula compuesta es una mezcla sólida que consta de varias sustancias distintas. Las partículas de resina compuesta termorreactivas usadas en un líquido de impresión por inyección de tinta según la presente invención comprenden en una partícula sólida al menos un reticulante térmico que tiene un peso molecular medio de menos de 2000 y al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico.

10 Las partículas de resina compuesta no deben confundirse con cápsulas. Las cápsulas se componen de un recubrimiento polimérico que rodea a un núcleo. La ventaja de usar partículas de resina compuesta termorreactivas en vez de cápsulas es que no hay que permeabilizar o romper, por ejemplo, mediante la aplicación de presión, ningún recubrimiento polimérico. Además, el proceso de fabricación de partículas de resina compuesta es mucho más sencillo que en el caso de las cápsulas.

15 Las partículas de resina compuesta tampoco deben confundirse con micelas, tal y como queda ejemplificado en la invención divulgada en el documento **US 2014002556** (SEIKO EPSON) para encapsular una mezcla líquida de monómeros curables por radiación UV. El uso de micelas en un líquido de impresión por inyección de tinta introduce grandes cantidades de tensioactivos en la tinta, los cuales a menudo causan luego problemas de adhesión y de dispersión de tinta. En vez de con un gran cantidad de tensioactivo, la estabilización de una dispersión acuosa de partículas de resina compuesta puede conseguirse fácilmente empleando un polímero anfifílico en la partícula de resina compuesta termorreactiva o utilizando una pequeña cantidad de dispersante polimérico que se adhiera a la superficie de las partículas de resina compuesta termorreactivas.

25 Líquidos de impresión por inyección de tinta

Un líquido de impresión por inyección de tinta es un líquido que puede aplicarse por chorro mediante un cabezal de impresión por inyección de tinta, como un cabezal de impresión piezoeléctrico o un cabezal de impresión por válvula. Si el líquido de impresión por inyección de tinta contiene un colorante, también se denomina tinta de inyección.

30 El líquido de impresión por inyección de tinta según la presente invención contiene partículas de resina compuesta termorreactivas en un medio acuoso, en el que las partículas de resina compuesta termorreactivas contienen a) al menos un reticulante térmico que tiene un peso molecular medio de menos de 2000, y b) al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico.

35 El líquido de impresión por inyección de tinta puede ser incoloro o coloreado. Si el líquido de impresión por inyección de tinta es incoloro, se utiliza preferiblemente en combinación con una o más tintas de inyección coloreadas con pigmento, más preferiblemente una o más tintas de inyección acuosas coloreadas con pigmento.

40 Un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro puede utilizarse por motivos de seguridad. Por ejemplo, contiene un compuesto que sólo se vuelve visible tras exponerse a luz ultravioleta. Una función de seguridad de este tipo puede emplearse ventajosamente a efectos antifalsificatorios en envases o en documentos de seguridad como los carnés de identidad.

45 También puede utilizarse un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro para fijar una tinta pigmentada a, por ejemplo, un textil. En una realización, primero puede imprimirse una imagen sobre un textil mediante una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas y luego aplicarse un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro sobre la imagen impresa por inyección de tinta, seguido de un tratamiento térmico para fijar la imagen.

50 Alternativamente, el líquido de impresión por inyección de tinta incoloro puede aplicarse primero sobre un textil, tras lo cual se imprimiría una imagen mediante una o más tintas de inyección pigmentadas sobre el líquido de impresión por inyección de tinta incoloro y opcionalmente secado, todo ello seguido finalmente por un tratamiento térmico para fijar la imagen.

55 En otra realización más, puede elaborarse un 'bocadillo' aplicando un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro tanto antes como después de la aplicación por chorro de una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas, seguido de al menos un tratamiento térmico tras la última aplicación de líquido de impresión por inyección de tinta incoloro.

60 En otra realización particularmente preferida más, el líquido de impresión por inyección de tinta se aplica por chorro al mismo tiempo que las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas, de manera que las gotitas de líquido de impresión por inyección de tinta incoloro se 'mezclen' en toda la imagen de color formada por las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas. Esta 'mezcla' significa que puede haber gotitas del líquido de impresión por inyección de tinta incoloro debajo de, entre o encima de gotitas de tinta de inyección.

65 Sin embargo, a fin de reducir el coste del equipo de impresión, preferiblemente, el líquido de impresión por inyección de tinta según la invención se colorea mediante la incorporación de un colorante en el líquido de impresión por

inyección de tinta. Gracias al uso de un líquido de impresión por inyección de tinta coloreado según la invención, no hay necesidad de utilizar un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro para fijar el colorante a, por ejemplo, un sustrato textil, ya que de esto se encargará ahora el propio líquido de impresión por inyección de tinta coloreado. En el caso de la impresión por inyección de tinta, esto tiene como resultado una reducción en el número de cabezales de impresión en el dispositivo de impresión por inyección de tinta.

En una realización preferida, el líquido de impresión por inyección de tinta es una tinta de inyección que contiene un pigmento de color en el medio acuoso o que contiene un colorante en al menos algunas de las partículas de resina compuesta. Preferiblemente, en el medio acuoso se incorpora un pigmento, ya que su incorporación en las partículas de resina compuesta tiende a aumentar sustancialmente el tamaño medio de partícula, lo cual podría tener un efecto negativo sobre la fiabilidad de impresión, por ejemplo, al obturarse los cabezales de impresión por inyección de tinta si las partículas de resina compuesta tienen un tamaño de partícula demasiado grande.

En otra realización preferida, el líquido de impresión por inyección de tinta es una tinta de inyección que contiene un tinte en al menos algunas de las partículas de resina compuesta.

En otra realización preferida más, el líquido de impresión por inyección de tinta es una tinta de inyección que contiene un tinte en al menos algunas de las partículas de resina compuesta y que contiene un pigmento de color en el medio acuoso. De este modo, el gran brillo atribuido a los colorantes puede combinarse con la gran estabilidad frente a la decoloración por acción de la luz de los pigmentos, lo cual se traduce en una gama de colores muy amplia.

El líquido de impresión por inyección de tinta incoloro puede ser parte de un conjunto de tintas de inyección, preferiblemente un conjunto de tintas de inyección que contiene al menos un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro según la presente invención y una o más tintas de inyección pigmentadas acuosas. Un conjunto de tintas de inyección preferido contiene al menos un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro según la presente invención y al menos tintas de inyección pigmentadas acuosas CMYK o CRYK. Los expertos en la técnica ya saben que C significa *cyan*, M *magenta*, R *red*, Y *yellow* y K *black*.

Un conjunto de tintas de inyección puede también formarse por una multitud de líquidos de impresión por inyección de tinta coloreados según la presente invención. El conjunto de tintas de inyección es preferiblemente un conjunto de tintas que contiene al menos tintas CMYK o CRYK, ya que en el mercado se pueden obtener fácilmente programas de gestión de color para tales conjuntos de tintas.

En otras realizaciones de la presente invención, el conjunto de tintas de inyección puede ampliarse con tintas de color específico tales como tintas de color rojo, verde, azul, naranja y/o violeta.

En otra realización preferida, un conjunto de tintas de inyección incluye al menos una tinta de color suplementario y un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro.

En otra realización preferida, un conjunto de tintas de inyección incluye al menos una tinta de color suplementario y una o más tintas de inyección de color.

Los expertos en la técnica de las tintas conocen de sobra las tintas de color suplementario. Por ejemplo, se emplean ventajosamente cuando hay que imprimir superficies de un tamaño significativo con un color corporativo, tal como el rojo Coca-Cola™ o el azul IBM™. Una ventaja es que, por ejemplo, contribuyen a reducir la cantidad de tinta que hay que aplicar, puesto que, si no, habría que producir el color suplementario combinando tintas del conjunto de tintas.

El conjunto de tintas de inyección también puede incluir llamadas tintas claras y oscuras del mismo color. En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección incluye una tinta magenta clara y una tinta magenta oscura y/o una tinta cian clara y una tinta cian oscura. El uso de tintas claras y oscuras permite obtener una mejor calidad de imagen. Se necesita una tinta oscura para producir colores intensos muy saturados. Si para producir colores pastel sólo hay disponible una tinta oscura que contenga una gran cantidad de colorante, entonces la granulosidad de la imagen aumentará drásticamente.

El conjunto de tintas de inyección también puede incluir tintas negras y grises. Además de una mayor granulosidad, el uso de únicamente una tinta negra tiende a producir colores grises que tienen un tono pardo.

En una realización preferida, un líquido de impresión por inyección de tinta negro según la invención incluye un colorante que tiene un pico de absorción entre 500 y 700 nm, preferiblemente un colorante cian, más preferiblemente un tinte o pigmento cian y lo más preferiblemente un pigmento cian de ftalocianina de cobre a fin de obtener una elevada estabilidad a la luz. La adición de un colorante con un pico de absorción de luz entre 500 y 700 nm, especialmente un pigmento azul o cian, genera colores negros y grises neutros.

El conjunto de tintas de inyección también puede incluir una tinta de inyección blanca, preferiblemente un líquido de

impresión por inyección blanco que incluye partículas de resina compuesta termorreactivas según la presente invención. 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.

5 También puede utilizarse un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro según la invención para mejorar el brillo sobre ciertos sustratos como textiles.

10 Los expertos en la técnica serán muy capaces de ajustar la viscosidad y la tensión superficial de la tinta de inyección para satisfacer los requisitos de la técnica de aplicación.

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

20 La tensión superficial de una tinta de inyección según la invención se encuentra preferiblemente en el intervalo de alrededor de 18 mN/m a alrededor de 70 mN/m a 25°C, más preferiblemente en el intervalo de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 40 mN/m a 25°C. La tinta de inyección puede también contener al menos un tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

Fabricación de líquidos de impresión por inyección de tinta

25 Un procedimiento de fabricación de un líquido para la impresión por inyección de tinta según la presente invención incluye los pasos de a) preparar una composición de resina que incluye al menos un reticulante térmico que tiene un peso molecular medio de menos de 2000, al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico y un disolvente inmiscible en agua que tiene un punto de ebullición inferior a 100°C a presión normal, b) mezclar la composición de resina con agua y c) formar partículas de resina compuesta termorreactivas en un medio acuoso evaporando el disolvente inmiscible en agua. Los ésteres, como el acetato de etilo, son particularmente preferidos como disolvente inmiscible en agua.

30 Un disolvente inmiscible en agua es un disolvente orgánico que tiene 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.

35 En una realización particularmente preferida, el disolvente inmiscible en agua es el acetato de etilo porque también entraña un bajo riesgo de inflamabilidad comparado con otros disolventes orgánicos.

40 Si se elabora un líquido de impresión por inyección de tinta o una tinta de inyección coloreada mediante la incorporación de un pigmento de color estabilizado por un dispersante polimérico, entonces el paso de dispersión del pigmento de color, tal como una molienda en un molino de bolas, se realiza preferiblemente en ausencia de las partículas de resina compuesta. En lugar de un pigmento de color estabilizado por un dispersante polimérico, a las partículas de resina compuesta termorreactivas puede añadirseles directamente un pigmento de color autodispersable con algo de agitación, por ejemplo, una remoción, para dispersarlas uniformemente en el líquido de impresión por inyección de tinta.

45 El dispersante polimérico añadido al medio acuoso que contiene las partículas de resina compuesta preferiblemente incluye uno o más grupos funcionales seleccionados entre 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. En una realización más preferida, el dispersante polimérico añadido al medio acuoso que contiene las partículas de resina compuesta incluye preferiblemente uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consta de -COO⁻M⁺, -SO₃⁻M⁺, -O-PO₃⁻M⁺, -O-SO₃⁻M⁺ y -PO₃⁻M⁺, en los que M⁺ representa H⁺ o un catión seleccionado del grupo que consta de Na⁺, Li⁺, K⁺ y NH₄⁺.

55 El líquido de impresión por inyección de tinta preferiblemente contiene un medio acuoso ligeramente alcalino, especialmente cuando se utilizan dispersantes que tienen grupos ácido carboxílico.

60 El líquido de impresión por inyección de tinta puede completarse añadiendo aditivos como uno o más humectantes, tensioactivos, agentes de conversión termo-óptica, antioxidantes, fotoestabilizadores, partículas y polímeros conductores, partículas magnéticas y otros componentes adecuados para la aplicación específica para la que vaya a utilizarse el líquido de impresión por inyección de tinta. En las partículas de resina compuesta también pueden incorporarse algunos de estos aditivos. Por ejemplo, a efectos de rendimiento, el fotoestabilizador puede incorporarse en las partículas de resina compuesta en vez de en el medio acuoso para que se parezca a un tinte incorporado en las partículas de resina compuesta y no se vaya, por ejemplo, al lavarse el textil sobre el que se ha impreso el líquido de impresión por inyección de tinta.

65

Preferiblemente las partículas de resina compuesta termorreactivas están presentes en un líquido de impresión por inyección de tinta en una cantidad de entre el 5% en peso y el 40% en peso, más preferiblemente entre el 7% en peso y el 25% en peso con respecto al peso total del líquido de impresión por inyección de tinta. Se observó que, por encima del 40% en peso, la aplicación por chorro mediante un cabezal de impresión por inyección de tinta no era siempre tan fiable, mientras que, por debajo del 5% en peso, la fijación del colorante no era del todo completa.

Preferiblemente, las partículas de resina compuesta termorreactivas tienen un tamaño medio de partícula no superior a 5 μm , como determinado 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 es posible obtener una impresión por inyección de tinta fiable si el tamaño medio de partícula de las partículas de resina compuesta termorreactivas es alrededor de cinco veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Un tamaño medio de partícula de no más de 5 μm permite la inyección por los cabezales de impresión cuyo diámetro de boquilla más pequeño es de 25 μm . En una realización más preferida, el tamaño medio de partícula de las partículas de resina compuesta es diez veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Por tanto, el tamaño medio de partícula se encuentra preferiblemente entre 0,05 y 2 μm , más preferiblemente entre 0,08 y 1 μm y lo más preferiblemente entre 100 y 400 nm. Cuando el tamaño medio de partícula de las partículas de resina compuesta termorreactivas es inferior a 2 μm , se obtiene una excelente duración.

Reticulantes térmicos

Un reticulante térmico es un compuesto que, al tratarse térmicamente, enlaza una cadena polimérica con otra. El enlace entre polímeros se denomina enlace reticular.

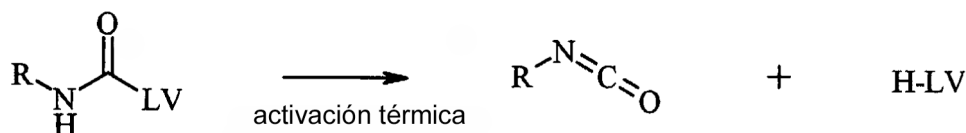
El reticulante térmico es preferiblemente un compuesto funcionalizado con grupos funcionales seleccionados del grupo que consta de un epóxido, un oxetano, una aziridina, una azetidina y un isocianato bloqueado.

En una realización preferida, el reticulante térmico se selecciona 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.

El reticulante térmico puede ser un polímero, pero es preferiblemente un compuesto de bajo peso molecular o un oligómero. El peso molecular medio del reticulante térmico es preferiblemente inferior a 2000. Preferiblemente, el reticulante térmico no está enlazado de manera covalente a la resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico cuando éste esté incorporado en la partícula de resina compuesta y cuando la partícula de resina compuesta esté incorporada en la tinta de inyección. Esto tiene la ventaja de que el reticulante puede presentar una mayor longitud de difusión dentro la capa impresa y, por tanto, presentar una mejor fijación del pigmento al sustrato de fibra.

En particular, se prefieren los isocianatos bloqueados como reticulantes térmicos. 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)).

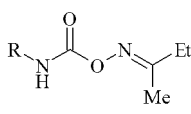
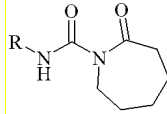
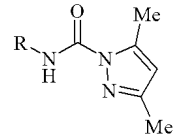
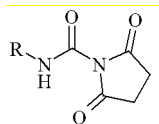
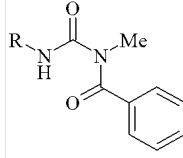
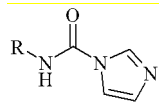
Los isocianatos bloqueados se definen como componentes químicos que son capaces de formar isocianatos a partir de un precursor al tratarse térmicamente. En general, la reacción puede resumirse según el esquema mostrada a continuación.



La temperatura de activación, también llamada temperatura de desbloqueo, depende del grupo saliente y se elige en función de la aplicación.

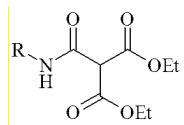
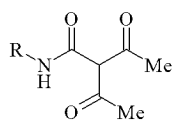
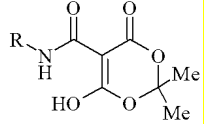
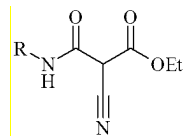
En la siguiente Tabla 1 se muestran precursores de isocianato preferidos o isocianatos bloqueados preferidos que tienen una temperatura de desbloqueo entre 100 °C y 160 °C.

Tabla 1

 <p style="text-align: center;">BI-1</p>	 <p style="text-align: center;">BI-2</p>	 <p style="text-align: center;">BI-3</p>
 <p style="text-align: center;">BI-4</p>	 <p style="text-align: center;">BI-5</p>	 <p style="text-align: center;">BI-6</p>

- 5 En los seis precursores de isocianato anteriores, R representa el resto de un isocianato bloqueado difuncional, multifuncional o polimérico. Se prefieren los isocianatos bloqueados difuncionales y multifuncionales. En otra realización preferida, R representa un grupo hidrocarburo, que además está funcionalizado con al menos uno y preferiblemente con dos o más isocianatos bloqueados, en el que los isocianatos bloqueados pueden ser iguales o distintos que el primer isocianato bloqueado anteriormente relacionado. Preferiblemente, el grupo hidrocarburo comprende no más de 40 átomos de carbono, más preferiblemente no más de 30 átomos de carbono y lo más preferiblemente entre 8 y 25 átomos de carbono. Se prefieren los mismos grupos funcionales de isocianato bloqueado que el primer isocianato bloqueado. En otra realización preferida, R comprende fragmentos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o combinaciones de los mismos. Como fragmentos alifáticos se prefieren cadenas de hidrocarburo saturadas lineales o ramificadas que comprendan 2 a 12 átomos de carbono. Como fragmentos cicloalifáticos se prefieren anillos de hidrocarburo saturados de cinco o seis miembros, siendo particularmente preferidos los anillos de hidrocarburo de seis miembros. Los fragmentos aromáticos preferidos se seleccionan del grupo que consta de anillos de fenilo y anillos de naftilo, siendo particularmente preferidos los anillos de fenilo. En una realización particularmente preferida, R comprende al menos un fragmento seleccionado del grupo que consta de un fragmento de [1,3,5]-triazinano-2,4,6-triona y un fragmento de biuret.
- 10
- 15
- 20 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.
- 25 En la siguiente Tabla 2 se muestran ejemplos preferidos de isocianatos bloqueados con un grupo metileno activo.

Tabla 2

 <p style="text-align: center;">AMBI-1</p>	 <p style="text-align: center;">AMBI-2</p>
 <p style="text-align: center;">AMBI-3</p>	 <p style="text-align: center;">AMBI-4</p>

- 30 En los cuatro compuestos anteriores, R representa el resto de un isocianato bloqueado difuncional, multifuncional o polimérico o de un isocianato bloqueado con un grupo metileno activo. Se prefieren los isocianatos bloqueados difuncionales y multifuncionales o los isocianatos bloqueados con un grupo metileno activo. En otra realización preferida, R representa un grupo hidrocarburo, que además está funcionalizado con al menos uno y preferiblemente con dos o más isocianatos bloqueados o isocianatos bloqueados con un grupo metileno activo, en el que los isocianatos bloqueados pueden ser iguales o diferentes que el primer isocianato bloqueado con un grupo metileno activo anteriormente relacionado. El grupo hidrocarburo comprende preferiblemente no más de 40 átomos de carbono, más preferiblemente no más de 30 átomos de carbono y lo más preferiblemente entre 8 y 25 átomos de carbono. Se prefieren los isocianatos bloqueados difuncionales o multifuncionales con un grupo metileno activo, prefiriéndose
- 35

particularmente que todos los grupos de bloqueo funcionales sean los mismos. En otra realización preferida, R comprende fragmentos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o combinaciones de los mismos. Como fragmentos alifáticos se prefieren cadenas de hidrocarburo saturadas lineales o ramificadas que comprendan 2 a 12 átomos de carbono. Como fragmentos cicloalifáticos se prefieren anillos de hidrocarburo saturados de cinco o seis miembros, siendo particularmente preferidos los anillos de hidrocarburo de seis miembros. Los fragmentos aromáticos preferidos se seleccionan del grupo que consta de anillos de fenilo y anillos de naftilo, siendo particularmente preferidos los anillos de fenilo. En una realización particularmente preferida, R comprende al menos un fragmento seleccionado del grupo que consta de un fragmento de [1,3,5]-triazinano-2,4,6-triona y un fragmento de biuret.

- 5
- 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.

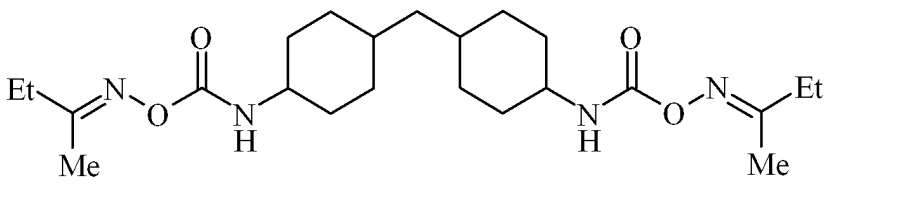
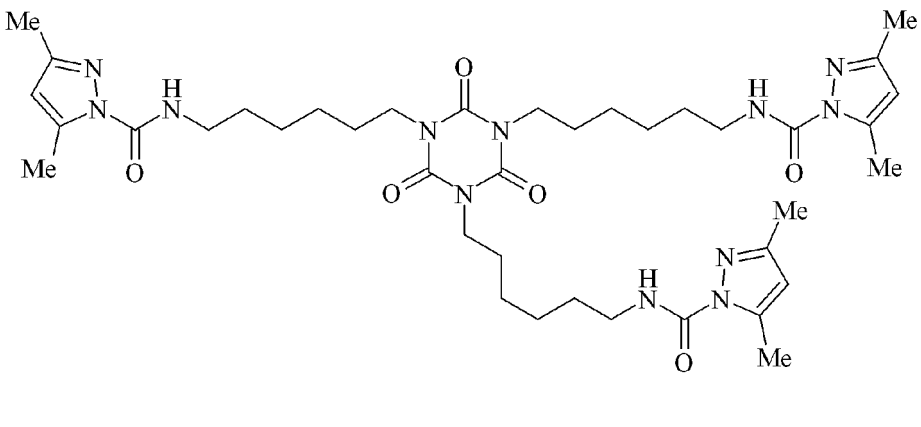
Los isocianatos bloqueados preferidos son precursores capaces de formar un isocianato di- o multifuncional por activación térmica y seleccionados del grupo que consta de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de toliolo, diisocianato de xilileno, un trímero de diisocianato 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).

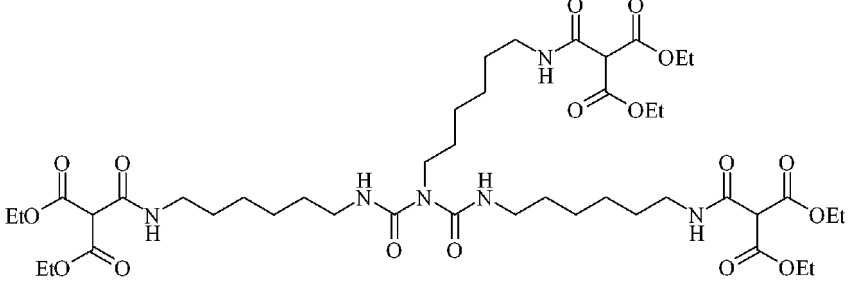
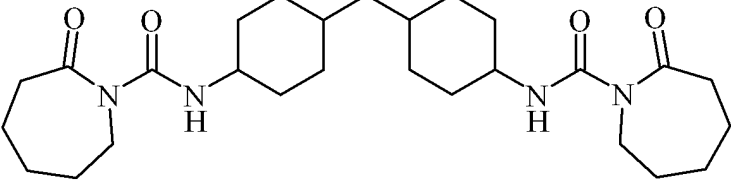
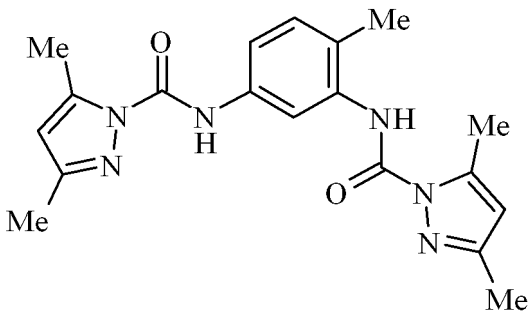
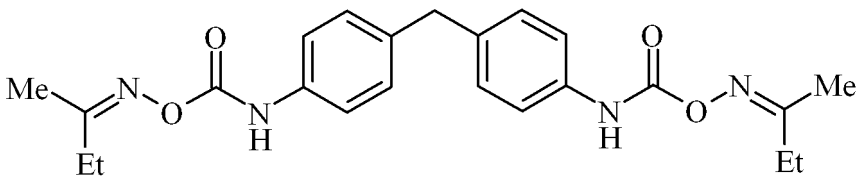
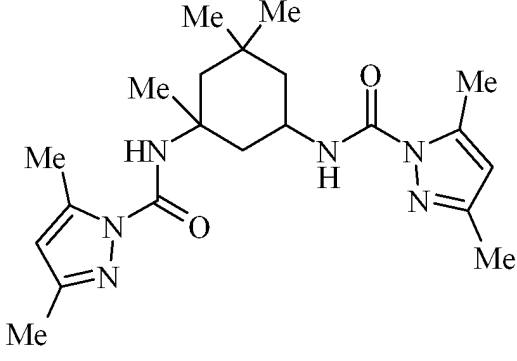
- 15
- 20 Los isocianatos bloqueados adecuados pueden seleccionarse de entre la serie Trixene™ (Baxenden Chemicals LTD) y la serie Bayhydur™ (Bayer AG).

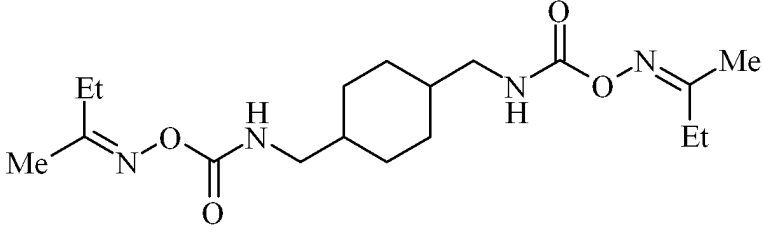
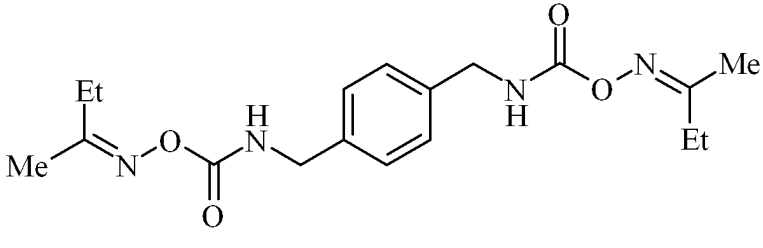
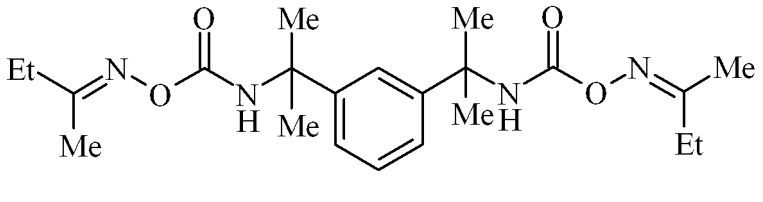
En la siguiente Tabla 3 se listan ejemplos particularmente preferidos de isocianatos bloqueados, sin limitarse a los mismos.

25

Tabla 3

	<p>ISO-1</p>
	<p>ISO-2</p>
	<p>ISO-3</p>

	
	ISO-4
	ISO-5
	ISO-6
	ISO-7
	ISO-8

	
	<p>ISO-9</p>
	<p>ISO-10</p>

En una realización preferida, se utiliza un solo reticulante térmico, pero es posible utilizar una combinación de dos, tres o más diferentes reticulantes térmicos.

- 5 La proporción en peso del reticulante térmico a la resina polimérica se encuentra preferiblemente entre 10 y 0,25, más preferiblemente entre 4 y 0,5. Una proporción inferior a 0,25 tiende a reducir la solidez al mojado y la solidez al frote, mientras que una proporción superior a 10 tiende a reducir la estabilidad coloidal de las partículas de resina compuesta.
- 10 En una realización preferida, la temperatura de activación del reticulante térmico se encuentra entre 80°C y 200°C, más preferiblemente entre 100°C y 160°C. Preferiblemente, la temperatura de activación no supera los 160°C para preservar la integridad estructural de ciertos textiles.

15 El reticulante térmico tiene una solubilidad en acetato de etilo de preferiblemente al menos 50 g/l a 20°C, más preferiblemente de al menos 100 g/l a 20°C y lo más preferiblemente de al menos 200 g/l a 20°C.

Catalizadores

20 En una realización preferida de la presente invención, se utiliza un catalizador para acelerar la reacción de las sustancias químicas termorreactivas en las partículas de resina compuesta. El catalizador puede estar presente en la fase continua acuosa y/o en la partícula de resina compuesta.

25 Preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consta de un ácido de Brønsted, un ácido de Lewis y un generador de ácido térmico.

Entre los ejemplos preferidos de un ácido de Brønsted se incluyen los ácidos orgánicos e inorgánicos que tienen un pKa suficientemente bajo. Los ácidos sulfónicos, los monoésteres de ácido fosfórico y los monoésteres de ácido sulfúrico son ácidos orgánicos preferidos. Se prefieren en particular los ácidos sulfónicos. Ejemplos típicos de ácidos sulfónicos adecuados son el ácido p.-toluenosulfónico, el ácido bencenosulfónico, el ácido metanosulfónico y el ácido alcanforsulfónico.

30 Entre los ejemplos preferidos de un ácido de Lewis se incluyen los ácidos de Lewis a base de estaño, como el dilaurato de dibutilestaño y el óxido de dibutilestaño, los ácidos de Lewis a base de zirconio, como el acetilacetato de zirconio, los ácidos de Lewis a base de titanio, como los tetraalcoxítitanatos, los ácidos de Lewis a base de boro y

los ácidos de Lewis a base de aluminio. Se prefieren en particular los ácidos de Lewis a base de zirconio.

Entre los ejemplos preferidos de un generador de ácido térmico se incluyen las sales de amonio de ácidos fuertes, como la sal de amonio del ácido p.-toluenosulfónico, los ésteres de ácidos sulfónicos, los ácidos fosfóricos y los ácidos fosfónicos, los compuestos trihalometilo, como los yodonios diarílicos de tribromometilfenilsulfona, los sulfonios triarílicos, las α-disulfonas y los sulfonatos de oxima. En los párrafos [52] a [72] y en los párrafos [0155] a [0163] del documento **WO 2015/091688** (AGFA) pueden encontrarse otros ejemplos de generadores de ácido térmico.

La proporción en peso del catalizador al reticulante térmico se encuentra preferiblemente entre 0,005 y 0,25, más preferiblemente entre 0,01 y 0,1. Una proporción inferior a 0,005 tiende a no aumentar la velocidad de reacción, mientras que una proporción superior a 0,25 tiende a deteriorar la estabilidad de la tinta.

Resinas poliméricas

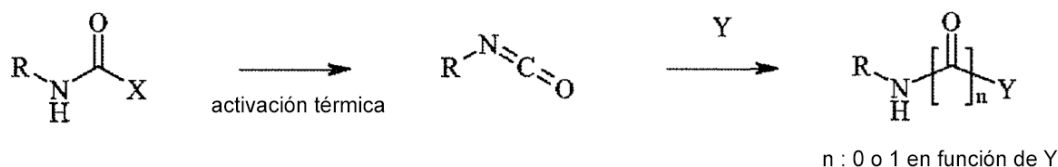
La resina polimérica presente en las partículas de resina compuesta termorreactivas contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico. Al producirse la reticulación, se forma una red polimérica que atrapa el colorante en un sustrato o lo 'fija' al mismo. Por este motivo, la resina polimérica a veces también se denomina fijador polimérico. El término 'fijador' es bien conocido por aquellos que trabajan en el sector de la impresión de textiles y se emplea en relación con un polímero que aumenta la solidez al mojado y la solidez al frote al fijar un colorante a textiles.

La resina polimérica contiene grupos funcionales que son adecuados para reaccionar con el reticulante térmico. Los expertos en la técnica saben qué grupos funcionales son adecuados para reaccionar con qué tipo de reticulante térmico, o pueden obtener dicha información fácilmente de un manual de química, tal como **ODIAN, George**, Principles of Polymerization, 4ª edición, Hoboken, NJ: John Wiley, 2004, págs. 117-134.

En una realización particularmente preferida, la resina polimérica presente en las partículas de resina compuesta termorreactivas contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con un isocianato bloqueado térmicamente activado.

En otra realización preferida, la resina polimérica en las partículas de resina compuesta termorreactivas capaces de reaccionar con un isocianato bloqueado térmicamente activado es un polímero que contiene grupos funcionales seleccionados de entre un grupo hidroxilo, un grupo amina primaria, grupo amina secundaria, un grupo amida, un grupo uretano, un grupo urea, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo y un grupo epóxido.

El esquema de reacción general para la reticulación térmica basada en isocianatos bloqueados se representa como sigue:



En la siguiente Tabla 4 se listan productos de reacción típicos del esquema de reacción general anterior para los grupos funcionales preferidos presentes en la resina polimérica de las partículas de resina compuesta termorreactivas.

Tabla 4

Grupo funcional en la resina polimérica Y	Estructura general de Y	Estructura general del producto de reacción obtenido tras la reticulación
Hidroxilo	$\text{R}'-\text{OH}$	$\text{R}'-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}$

Amina primaria o secundaria		
Ácido carboxílico		
Uretano		
Urea		
Amida		
Epoxi		

5 El grupo hidroxilo puede enlazarse directamente a la cadena principal polimérica o puede enlazarse a la cadena principal polimérica mediante un grupo de enlace. El grupo hidroxilo se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un alcohol alifático primario y un alcohol alifático secundario, siendo particularmente preferido un alcohol primario. Son grupos de enlace preferidos los grupos de enlace alifáticos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente funciones éter en el grupo de enlace.

10 El grupo amina para reaccionar con el reticulante térmico es una amina aromática o alifática primaria o secundaria, siendo particularmente preferida una amina alifática. Las aminas secundarias pueden enlazarse a la cadena principal polimérica, opcionalmente mediante un grupo de enlace, o son parte de la cadena principal polimérica. Las aminas primarias están enlazadas a la cadena principal, opcionalmente mediante un grupo de enlace divalente. Son grupos de enlace preferidos los grupos de enlace alifáticos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente funciones éter en el grupo de enlace. Se prefieren en particular las aminas primarias alifáticas que están opcionalmente enlazadas a la cadena principal polimérica mediante un grupo de enlace divalente.

15 El grupo uretano para reaccionar con el reticulante térmico puede enlazarse a la cadena principal polimérica, opcionalmente mediante un grupo de enlace, o es parte de la cadena principal polimérica. Se prefieren en particular los grupos uretano que son parte de la cadena principal. En una realización particularmente preferida, el grupo uretano es un grupo uretano alifático, lo que significa que R' y R'' representan ambos fracciones alifáticas
 20 opcionalmente sustituidas. Si el grupo uretano está enlazado a la cadena principal, opcionalmente mediante un

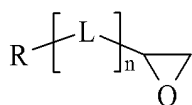
grupo de enlace divalente, la fracción uretano se representa preferiblemente por $R-(L)_n-NH-(C=O)-O-R'$ o por $R-(L)_n-O-(C=O)-NH-R'$, en los que R representa la cadena principal polimérica, n representa 0 o 1, L representa un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consta de un grupo alquileo opcionalmente sustituido, un grupo arileno opcionalmente sustituido, un grupo alcarileno opcionalmente sustituido y un grupo aralquileo opcionalmente sustituido y R' se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo opcionalmente sustituido, siendo particularmente preferido un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

El grupo urea para reaccionar con el reticulante térmico puede enlazarse a la cadena principal polimérica, opcionalmente mediante un grupo de enlace, o es parte de la cadena principal polimérica. Se prefieren en particular los grupos urea que son parte de la cadena principal. En una realización particularmente preferida, el grupo urea es un grupo urea alifático, lo que significa que R' y R'' representan ambos fracciones alifáticas opcionalmente sustituidas y R''' se selecciona del grupo que consta de hidrógeno y un grupo alifático opcionalmente sustituido. Si el grupo urea está enlazado a la cadena principal, opcionalmente mediante un grupo de enlace divalente, la fracción urea se representa preferiblemente por $R-(L)_n-NH-(C=O)-NH-R'$, en el que R representa la cadena principal polimérica, n representa 0 o 1, L representa un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consta de un grupo alquileo opcionalmente sustituido, un grupo arileno opcionalmente sustituido, un grupo alcarileno opcionalmente sustituido y un grupo aralquileo opcionalmente sustituido y R' se selecciona del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo opcionalmente sustituido, siendo particularmente preferido un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

El grupo amida para reaccionar con el reticulante térmico puede enlazarse a la cadena principal polimérica, opcionalmente mediante un grupo de enlace, o es parte de la cadena principal polimérica, siendo particularmente preferidos los grupos amida enlazados a la cadena principal, opcionalmente mediante un grupo de enlace divalente. En una realización particularmente preferida, el grupo amida se representa por $R-NH-(CO)-R'$, en el que R representa la cadena principal polimérica y R' se selecciona del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo opcionalmente sustituido. En una realización aún más preferida, el grupo amida se representa por $R-(CO)-NH-R'$, en el que R representa la cadena principal polimérica y R' se selecciona del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo opcionalmente sustituido. Se prefieren en particular los polímeros y los copolímeros a base de acrilamida y de metacrilamida.

El grupo ácido carboxílico para reaccionar con el reticulante térmico es preferiblemente un grupo representado por $R-(L)_n-COOH$, en el que R representa la cadena principal polimérica, n es el número entero 0 o 1 y L es un grupo de enlace seleccionado del grupo que consta de un grupo alquileo opcionalmente sustituido, un grupo arileno opcionalmente sustituido, un grupo alcarileno opcionalmente sustituido y un grupo aralquileo opcionalmente sustituido. Se prefieren en particular los copolímeros a base de ácido acrílico y de ácido metacrílico.

El grupo epóxido para reaccionar con el reticulante térmico está preferiblemente enlazado a la cadena principal polimérica, opcionalmente mediante un grupo de enlace divalente. El compuesto epóxido para reaccionar con el reticulante térmico se representa preferiblemente por:



en el que R representa la cadena principal polimérica, n es el número entero 0 o 1 y L es un grupo de enlace seleccionado del grupo que consta de un grupo alquileo opcionalmente sustituido, un grupo arileno opcionalmente sustituido, un grupo alcarileno opcionalmente sustituido y un grupo aralquileo opcionalmente sustituido.

En una realización más preferida, la resina polimérica tiene una naturaleza anfifílica. Un polímero anfifílico se define como un polímero que comprende al menos un segmento polimérico hidrófobo derivado de componentes monoméricos que están sustancialmente insolubles en agua, y al menos un segmento polimérico hidrófilo que comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos iónicos o no iónicos solubilizadores en agua.

La ventaja de usar un polímero anfifílico es que los segmentos poliméricos hidrófilos pueden utilizarse para dispersar las partículas de resina compuesta por estabilización estérica en el medio acuoso. Si el contenido del al menos un segmento polimérico hidrófilo en el polímero anfifílico es suficiente, entonces las partículas de resina compuesta termorreactivas pueden volverse autodispersables, lo cual significa que no se necesita más agente dispersante o tensioactivo para obtener una dispersión estable de las partículas de resina compuesta.

Si la resina polimérica no es un polímero anfifílico, es necesario utilizar un dispersante o un tensioactivo para obtener una dispersión estable de las partículas de resina compuesta. Este dispersante se selecciona preferiblemente del grupo que consta de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, copolímeros de éster de (met)acrilato y ácido (met)acrílico, copolímeros de estireno y ácido (met)acrílico, copolímeros de estireno y ácido

ES 2 751 680 T3

maleico, copolímeros de estireno y ácido sulfónico y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Se prefieren en particular los tensioactivos aniónicos y no iónicos.

5 En el polímero anfifílico usado como resina polimérica, el segmento polimérico hidrófilo de la resina polimérica comprende preferiblemente al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un ácido sulfónico o una sal del mismo, un ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo $-(CH_2CH_2O)_n-H$, en el que n representa un número entero de 2 a 25, y un grupo alifático C2-C12 sustituido por grupos hidroxilo en los que la proporción de carbono/hidroxilo es de 2 o menos.

10 Más preferiblemente, el segmento polimérico hidrófilo de la resina polimérica comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-O-PO_3^-M^+$, $-O-SO_3^-M^+$ y $-PO_3^-M^+$, en los que M^+ representa H^+ o un catión seleccionado del grupo que consta de Na^+ , Li^+ , K^+ y NH_4^+ .

15 Tal y como se emplea en el caso de los componentes monoméricos que forman el al menos un segmento polimérico hidrófobo en la resina polimérica anfifílica, se entiende por "sustancialmente insoluble en agua" que tiene preferiblemente una solubilidad en agua menor que 10 g/l a 20°C y un pH de 7.

20 Los segmentos poliméricos hidrófobos particularmente preferidos de la resina polimérica pueden seleccionarse entre segmentos poliméricos a base de estireno, a base de acrilato, a base de éster vinílico, a base de acetal vinílico, a base de poliuretano, a base de poliéster o a base de poliéter o combinaciones de los mismos.

La solubilidad en acetato de etilo de la resina polimérica es preferiblemente de al menos 10 g/l a 20°C, más preferiblemente de al menos 20 g/l a 20°C y lo más preferiblemente de al menos 50 g/l a 20°C.

25 La resina polimérica puede prepararse por polimerización por adición, policondensación, polimerización con apertura de anillo o combinaciones de las mismas.

30 En una realización preferida, la resina polimérica se prepara por post-modificación de polímeros, como por acetalización o acilación de polímeros hidroxilados, como el alcohol polivinílico, los copolímeros de alcohol etilenvinílico o los polisacáridos.

35 En la presente invención se puede utilizar cualquier estructura polimérica, como un copolímero aleatorio, un copolímero de injerto, un copolímero de bloque y un copolímero en gradiente, siendo particularmente preferidos un copolímero aleatorio y un copolímero de injerto.

En una realización preferida, la resina polimérica tiene un peso molecular medio en número M_n entre 1000 y 50000, más preferiblemente entre 2000 y 40000 y lo más preferiblemente entre 5000 and 25000.

40 En una realización preferida, la resina polimérica tiene un peso molecular medio en peso entre 2000 y 150000, más preferiblemente entre 4000 y 75000 y lo más preferiblemente entre 5000 y 40000, como determinado por cromatografía por exclusión de tamaño, con respecto a patrones de poliestireno.

45 Las resinas poliméricas preferidas comprenden segmentos hidrófilos no iónicos que se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de un óxido de oligoetileno o polietileno y un grupo que contiene dos grupos hidroxilo o múltiples grupos hidroxilo.

En una realización preferida, el agente de fijación polimérico es un alcohol polivinílico o un derivado de un copolímero de alcohol vinílico, siendo particularmente preferidos los acetales polivinílicos y los ésteres polivinílicos.

50 En otra realización preferida, la resina polimérica es un polímero a base de estireno que preferiblemente es copolimerizada con un monómero que contiene poli(etilenglicol).

En una realización preferida se utiliza un solo tipo de resina polimérica, pero es posible utilizar una combinación de dos o más resinas poliméricas.

55 El contenido de la resina polimérica en las partículas de resina compuesta se encuentra preferiblemente entre el 10% en peso y el 75% en peso, más preferiblemente entre el 20% en peso y el 65% en peso, en el que el porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de las partículas de resina compuesta.

60 Medio acuoso

Las partículas de resina compuesta 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.

65

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.

5 El medio acuoso puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de las boquillas en un cabezal de impresión por inyección de tinta gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta de inyección, particularmente el agua en la tinta de inyección. El humectante es un disolvente orgánico cuya punto de ebullición es superior a la de agua.

10 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 etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. El glicerol es un humectante preferido.

15 Preferiblemente, el humectante se añade al líquido de impresión por inyección de tinta en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total del líquido de impresión por inyección de tinta.

20 El medio acuoso contiene preferiblemente al menos un tensioactivo. El 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.

25 Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquibenceno, 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, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

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

35 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.

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

45 Al medio acuoso se le 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 el líquido por impresión por inyección de tinta.

50 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 estiren-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).

55 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 el líquido por impresión por inyección de tinta.

60 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, la tinta de inyección tiene un pH superior a 7.

Agentes de conversión termo-óptica

65 El líquido para la impresión por inyección de tinta, preferiblemente las partículas de resina compuesta, puede contener un agente de conversión termo-óptica para la conversión de radiación electromagnética 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.

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

10 Preferiblemente, el agente de conversión termo-óptica es un tinte infrarrojo, ya que esto facilita su manejo para introducirlo en el líquido para la impresión por inyección de tinta, especialmente las partículas de resina compuesta. El tinte absorbedor de rayos infrarrojos puede incluirse en el medio acuoso, pero preferiblemente se incluye en la partícula de resina compuesta. En éste, la transferencia de calor normalmente es mucho más efectiva.

15 Entre los ejemplos adecuados de tintes absorbedores 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.

20 La cantidad de los uno o más agentes de conversión termo-óptica se encuentra en el rango del 0,01% en peso al 10% en peso con respecto al peso total del líquido para la impresión por inyección de tinta.

Colorantes

25 El líquido para la impresión por inyección de tinta puede contener uno o más colorantes. Los colorantes pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos thereof.

30 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. Puede usarse una combinación tanto de un tinte como de un colorante para obtener una mejor solución en cuanto a la estabilidad de la imagen, gracias al hecho de que, por lo general, los pigmentos son menos susceptibles de decolorarse por acción de la luz, y a la gama de colores, gracias al hecho de que, por lo general, los tintes tienen más brillo.

35 Puede haber presente un colorante en al menos algunas de, y preferiblemente en todas, las partículas de resina compuesta termorreactivas que hay en el líquido de impresión por inyección de tinta según la presente invención. El colorante de las partículas de resina compuesta termorreactivas puede ser un pigmento, pero preferiblemente es un tinte. En general, la fotoestabilidad, la solidez al mojado y la solidez al frote mejoran al incorporarse el tinte en las partículas de resina compuesta en vez de en el medio acuoso.

45 En particular, en el medio acuoso se prefieren colorantes dispersados. Preferiblemente, los colorantes dispersados son pigmentos de color. Puede emplearse cualquier mecanismo de estabilización, tanto electrostático como estérico, para estabilizar la dispersión de pigmentos en agua. En particular, se prefieren los pigmentos dispersados con dispersantes poliméricos y los pigmentos autodispersables. Los pigmentos autodispersables se definen como pigmentos en los que el grupo estabilizador del pigmento –normalmente, un grupo iónico– está unido covalentemente a la superficie del pigmento.

50 En presencia de partículas de resina compuesta reactivas, se prefieren los pigmentos autodispersables a los pigmentos dispersados con dispersantes poliméricos, ya que en el segundo caso el dispersante polimérico puede desorberse de la superficie del pigmento y adsorberse en las partículas de resina compuesta reactivas, provocando así que floculen y se depositen.

55 En una realización preferida, la proporción en peso del colorante a las partículas de resina compuesta se encuentra en el intervalo de 4:1 a 1:4, más preferiblemente de 2:1 a 1:2.

60 Los colorantes 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.

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

65 Una ventaja de incorporar un pigmento de color en las partículas de resina compuesta del líquido de impresión por inyección de tinta según la presente invención es que realmente no es necesario tener una gran estabilidad frente a

la dispersión del pigmento, dado que la estabilidad frente a la dispersión se logra gracias las partículas de resina compuesta que hay en el líquido de impresión por inyección de tinta. Como el pigmento está incorporado en las partículas de resina compuesta, las partículas de resina compuesta y el pigmento dispersado en el medio acuoso tampoco compiten por el dispersante polimérico.

5 Un pigmento autodispersable es un pigmento que presenta en su superficie grupos hidrófilos aniónicos o catiónicos covalentemente enlazados, tales como grupos formadores de sales, que permiten que el pigmento se disperse en un medio acuoso sin tener que usar un tensioactivo o una resina.

10 La tecnología para fabricar pigmentos autodispersables es ampliamente conocida. Por ejemplo, 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.

15 Las partículas de pigmento en 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.

20 El tamaño medio en número 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.

30 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.

40 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.

45 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 y otros sustratos un aspecto lujoso mediante la impresión de colores dorados y plateados.

50 En general, los tintes sufren de más decoloración que los pigmentos, pero no generan problemas de eyección. En la realización la más preferida, el tinte está incluido en las partículas de resina compuesta.

55 Preferiblemente, el tinte tiene una solubilidad en acetato de etilo de al menos 50 g/l a 25 °C, de manera que puede incorporarse fácilmente en cantidades sustanciales en las partículas de resina compuesta. Más preferiblemente, el tinte presenta una solubilidad en agua de no más de 5 g/l a 25 °C para que no sea extraído por el medio acuoso de las partículas de resina compuesta.

60 El colorante está preferiblemente presente en el intervalo del 0,1% en peso al 30% en peso con respecto al peso total de la tinta.

65 En una realización preferida, el líquido de color para impresión por inyección de tinta según la presente invención incluye entre el 1% en peso y el 20% en peso de pigmento, más preferiblemente entre el 4% en peso y el 15% en peso de pigmento y lo más preferiblemente entre el 5% en peso y el 10% en peso de pigmento. Para las tintas de inyección blancas, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una cantidad del 5% al 40% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 7% al 30% en peso con respecto a la tinta de inyección. Una cantidad inferior al

5% en peso no permite obtener una potencia de cobertura suficiente.

Dispersantes

- 5 Es posible utilizar un dispersante polimérico para pigmentos de color y/o para las partículas de resina compuesta, especialmente cuando estas últimas no contienen una resina polimérica anfífila.

10 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.

25 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.

30 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.

35 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.

Estabilizadores

40 El líquido de impresión por inyección de tinta puede contener un estabilizador, tal como un fotoestabilizador, para el colorante.

En caso de que el líquido de impresión por inyección de tinta contenga una partícula de resina compuesta, entonces la partícula de resina compuesta tiene también preferiblemente incorporado un fotoestabilizador.

45 El fotoestabilizador puede estar presente como un compuesto de bajo peso molecular o puede estar injertado en un oligómero o un polímero, tal como, por ejemplo, la resina polimérica.

50 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, alcoxianilinas 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).

55 Se añade una cantidad de estabilizador de entre el 0,1% en peso y el 30% en peso, más preferiblemente de entre el 0,5% en peso y el 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

60 Procedimientos de impresión por inyección de tinta

El líquido de impresión por inyección de tinta como descrito anteriormente puede utilizarse ventajosamente en un procedimiento de impresión por inyección de tinta para imprimir una imagen sobre un sustrato.

65 Un procedimiento de impresión por inyección de tinta preferido incluye, en el orden indicado, los pasos de:

5 - aplicar por chorro una imagen sobre un sustrato mediante uno o más líquidos de impresión por inyección de tinta que contienen partículas de resina en un medio acuoso, en el que las partículas de resina son partículas de resina compuesta que contienen a) al menos un reticulante térmico y b) al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico, y
 - someter la imagen a un tratamiento térmico indirecto y/o directo.

10 Se somete a la imagen a un tratamiento térmico indirecto con luz infrarroja, por ejemplo, procedente de LED infrarrojos, mientras que, normalmente, un tratamiento térmico directo se aplica por convección de calor o por conducción del calor. En el caso de un tratamiento térmico indirecto con luz infrarroja, a efectos de rendimiento se incluye preferiblemente un agente de conversión termo-óptica, tal y como se ha descrito anteriormente con algo de detalle en la presente memoria, ya que ninguno de los demás ingredientes del líquido de impresión por inyección de tinta es capaz de manifestar una absorción de infrarrojos sustancial.

15 No existe ninguna restricción real en cuanto al tipo de sustrato para la impresión por inyección de tinta de uno o más líquidos de impresión por inyección de tinta. Preferiblemente, los sustratos se eligen del grupo que consta de textiles, metal, cuero, cuero sintético, vidrio, madera, cerámicas, piedra, hormigón, papel, polipropileno y cloruro de polivinilo. En general, los sustratos poliméricos son menos indicados, especialmente en el caso de los sustratos poliméricos termosensibles que se deforman estructuralmente o se descomponen a una temperatura de 150 °C durante 5 min en ausencia de alguna medida protectora, tal como un disipador de calor.

20 El sustrato puede ser poroso, tal como p. ej. los sustratos textiles, de papel y de cartón, o sustratos sustancialmente no absorbentes tales como los sustratos de vidrio o de metal.

25 El sustrato también puede ser un sustrato de papel, tal como el papel pintado, pero también el papel de mayor gramaje, que normalmente recibe el nombre de cartón, tal como el cartoncillo estucado, el cartón ondulado y el cartón de embalaje.

30 No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una hoja de ventana de vidrio, o puede ser un objeto tridimensional, tal como una botella de vidrio, un material de construcción, un coche o cualquier otro vehículo.

35 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, el sustrato se selecciona de entre un textil, un metal, cuero, cuero sintético, PVC, vidrio, una madera, una cerámica, una piedra y hormigón. Más preferiblemente, el sustrato es un textil o cuero.

40 Una gran ventaja del presente método de impresión por inyección de tinta es que no sólo se puede imprimir sobre una amplia variedad de textiles, sino que no es necesario ningún postratamiento después del proceso de fijación (tratamiento térmico). Por ejemplo, no es necesario un proceso de lavado clásico para eliminar del textil los tintes reactivos o ácidos que no se han fijado. Además, 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 los líquidos de impresión por inyección de tinta y las tintas de inyección de la presente invención que contienen partículas de resina compuesta esto normalmente no es necesario. 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.

50 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 tricotado (*knitted*), tejido o no tejido.

55 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 Lycra™), textiles de polietileno de alta densidad (Tyvek™) y mezclas de los mismos.

60 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.

65 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 sombreros y gorros, los zapatos, las moquetas, las alfombrillas, los cepillos, los colchones, las fundas para colchones, los forros, los sacos, las cortinas de escenario, las telas protectoras y retardantes de llama 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.

5 Dispositivos de impresión por inyección de tinta

Los líquidos de impresión por inyección de tinta y las tintas de inyección pueden eyectarse mediante uno o más de 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.

10 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 procedimiento 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 de impresión térmicos y los cabezales de tipo con válvula.

20 Como cabezal de impresión por inyección de tinta en aplicaciones en las que la calidad de imagen no tiene que cumplir con unos estándares de calidad muy estrictos o en las que hay que depositar sobre el sustrato grandes cantidades de líquidos de impresión por inyección de tinta, se prefiere un cabezal de impresión de inyección por válvula.

25 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 bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

35 Dispositivos de curado

Normalmente, la impresora de inyección de tinta contiene 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 con un medio de curado para curar las sustancias químicas termorreactivas de las partículas de resina compuesta.

45 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, es decir, el medio de curado térmico se encuentra fuera de línea, por ejemplo, aguas abajo en una línea de producción textil.

50 El medio de curado térmico para reticular el al menos un reticulante térmico y la al menos una resina polimérica también puede combinarse con una unidad de secado para eliminar el agua y los disolventes orgánicos del líquido de impresión por inyección de tinta, lo cual significa que el curado térmico y el secado son realizados por el mismo dispositivo.

55 En una realización preferida, la impresora de inyección de tinta está, preferiblemente, equipada con un medio de curado térmico seleccionado de entre un dispositivo de convección de calor, tal como un horno, un dispositivo de conducción de calor, tal como placas de metal calefactadas, y una fuente de luz infrarroja, tal como un láser infrarrojo, uno o más diodos láser infrarrojos o LED infrarrojos.

En una realización particularmente preferida, el secado y/o el curado térmico se realiza/n utilizando tecnología NIR, tal como la que comercializa adphos.

60 **Ejemplos**

Métodos de medición

65 1. Tamaño medio de partícula de partículas de resina compuesta

El tamaño medio de partícula se midió usando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis).

2. Viscosidad de líquidos de impresión por inyección de tinta

5 La viscosidad de un líquido de impresión por inyección de tinta se midió a una temperatura de 20°C usando un viscosímetro capilar.

3. Tensión superficial de líquidos de impresión por inyección de tinta

10 La tensión superficial estática de los líquidos de impresión por inyección de tinta se midió usando un tensiómetro KRÜSS tensiometer K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

4. Frote en seco

15 El ensayo está basado en la norma ISO 150 X12. El ensayo consiste en realizar 10 dobles frotis sobre la muestra impresa con un medidor de la solidez al frote (modelo M238AA de SDL Atlas). Se coloca un trozo de algodón blanco sobre el dedo de frote y se mantiene sujeto con el anillo de fijación. La muestra se coloca sobre papel de lija (para impedir que se mueva durante el frote), con la cara impresa hacia arriba. La muestra se mantiene sujeta con una pieza de metal. El frote se realiza girando la manija 10 veces (un contador en la parte superior del medidor indica el número de rotaciones). El resultado se evalúa primero visualmente con el trozo de tejido sin imprimir (transferencia de color o no) y luego con la muestra propiamente dicha (solidez del color).

5. Prueba de lavado

25 Este ensayo está basado en la norma ISO 105 C06. Antes de ejecutarse, deben medirse la densidad de color y las coordenadas L*a*b de la muestra.

30 En un matraz se prepara una solución de detergente comercial (de lavandería) de 4 g/l. En un matraz cónico se coloca una cantidad media de esta solución de detergente (entre 70 y 100 ml, dependiendo del tamaño de la muestra a lavar), y el matraz se coloca sobre una placa calefactora agitadora. Dependiendo de la norma ISO con respecto a la cual se esté realizando el ensayo, la solución puede calentarse hasta 60°C o hasta 95°C (dependiendo de la norma ISO en la que se desee que se basen los resultados y también de la aplicación) mientras se agita a velocidad intermedia. Una vez que la solución se encuentre a la temperatura deseada, se mete en la solución un trozo de la muestra, así como un trozo sin imprimir del mismo tejido o un trozo sin imprimir de un textil multitejido (SDC Multifibre DW). Los trozos de tejido deben empaparse completamente en la solución.

35 El ciclo de lavado dura 30 min. La temperatura debe medirse durante el lavado para asegurarse de que se mantiene constante. A continuación, los trozos de tejido se sacan de la solución de detergente, se colocan en 100 ml de agua destilada (temperatura ambiente) y se agitan durante 1 min. Este paso se repite dos veces. A continuación, las muestras se secan a temperatura ambiente o en un horno a una temperatura de 50°C.

40 Una vez secas, se vuelven a medir la densidad de color y las coordenadas L*a*b. En la Tabla 5 se evalúan los cambios de color de la impresión.

45 **Tabla 5**

Diferencia con respecto a L*a*b	Calidad de la solidez del color
0,0 – 2,0	Excelente
2,1 – 7,4	Aceptable
> 7,5	Mala

Materiales

50 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.

55 **Proxel™ K** es una solución al 5% en peso de CASRN127553-58-6, preparada por dilución de PROMEX CLEAR, suministrado por PROM CHEM UK.

Hostaperm™ B5G-KR es un pigmento Pigment Blue 15:3, suministrado por CLARIANT

Trixene™ BI7952 es un isocianato bloqueado suministrado por BAXENDEN CHEMICALS LTD.

Gosheran™ L0301 es una sal sódica de ácido poli(vinilalcohol-co-vinilacetato-co-2-propen-1-sulfónico), suministrada por NIPPON GOSHEI Co. LTD.

Marlon™ A365 es un tensioactivo aniónico suministrado por SASOL PERFORMANCE CHEMICALS.

Bayh es Bayhydur™ BL XP 2706, una solución al 42% en peso de un isocianato bloqueado DMP alifático que contiene el 3,6% en peso de NCO, suministrado por BAYER.

Emulsogen™ TS200 es un dispersante a base de óxido de polietileno, suministrado por CLARIANT.

5 **Disperbyk™ 190** es un dispersante polimérico, suministrado por BYK CHEMIE GMBH.

Solsperse™ 43000 es un dispersante polimérico, suministrado por Lubrizol.

Diamond™ D75C es una dispersión cian comercialmente disponible suministrada por DIAMOND DISPERSIONS LTD.

Alkanol™ XC es un tensioactivo, suministrado por DUPONT.

10 **Tegotwin™ 4000** es un tensioactivo gemini a base de siloxano de EVONIK.

PB15:3 es una abreviatura empleada para Hostaperm™ B4G-KR, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de CLARIANT.

PR254 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.

15 **PR122** es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó la tinta de inyección Magenta™ E 02 de CLARIANT.

PY151 es una abreviatura empleada para INK JET H4G LV 3853, un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 de CLARIANT.

PBL7 es una abreviatura empleada para Printex™ 90, un pigmento de negro de carbón de EVONIK.

20 **Edaplan** es una abreviatura empleada para Edaplan™ 482, un dispersante polimérico de MUNZING.

Proxel es una abreviatura empleada para el biocida Proxel™ Ultra 5 de AVECIA.

PEG 200 es un polietilenglicol que tiene una masa molecular media de 200 de CLARIANT.

PEG 600 es un polietilenglicol que tiene un peso molecular medio entre 570 y 630 g/mol de CALDIC BELGIUM nv.

TEA es trietanolamina.

25 **PES** es un sustrato de poliéster para display Be.tex™ display 210 FR de BERGER.

Ejemplo 1

30 Este ejemplo ilustra la fijación de pigmento sobre textil utilizando una tinta de inyección acuosa que contiene un pigmento cian en combinación con un líquido de impresión por inyección de tinta incoloro según la presente invención.

Preparación de la dispersión de pigmento cian DISP-1

35 Se precargó un molino ECM Poly, relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.), con una solución de 0,124 kg de Edaplan en 5,176 kg de agua. Se preparó una solución de 11,572 kg de Edaplan y 0,267 kg de Proxel™ K en 22,861 kg de agua en un recipiente de 60 l y se hizo circular esta solución durante 5 minutos sobre el molino precargado. Se añadieron 10 kg de Hostaperm™ B5G-KR al recipiente de 60 l con agitación en un dispersador Disperlux™. La mezcla se agitó durante 30 minutos. A continuación se reconectó el recipiente al molino y la mezcla se molió durante 7 horas y 45 minutos a una tasa de flujo de 8 l/min. y una velocidad de rotación de 14,7 m/s. La dispersión se bombeó en un recipiente WIVA de 120 litros. A la dispersión se le añadió agua para obtener una dispersión al 15% en peso de Hostaperm™ B4G-KR en agua.

45 Preparación de Compuesto-1

A una solución de 100 g de Gohseran™ L0301 y 14,8 g de Marlon™ A365 en 587 g de agua se le añadió una solución de 285,7 g de Trixene™ BI7952 en 450 g de acetato de etilo con agitación utilizando un dispersor Ultra-Turrax™ a 20.000 rpm durante 5 min La dispersión se postrató con un microfluidificador Microfluidizer™ a 300 bar. El acetato de etilo se eliminó a presión reducida y a 40°C. La presión se redujo gradualmente hasta que ya no se destiló nada de acetato de etilo. Se midió el tamaño medio de partícula. El Compuesto-1 tenía un tamaño medio de partícula de 111 nm.

55 Preparación de la tinta de inyección cian C-1

La tinta de inyección cian C-1 se preparó mezclando los componentes indicados en la Tabla 6. Todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la tinta de inyección.

Tabla 6

60

% en peso del componente:	Tinta C-1
DISP-1	23,8
Glicerol	19,8

Alkanol™ XC	1,0
Agua	55,4

La tinta de inyección cian C-1 tenía una viscosidad de 9,5 mPa·s y una tensión superficial de 30 mN/m.

Preparación del líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-1

El líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-1 se preparó mezclando los componentes indicados en la Tabla 7. Todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición de líquido de impresión por inyección de tinta.

Tabla 7

% en peso del componente:	LIQ-1
Compuesto-1	23,8
Glicerol	19,8
Alkanol™ XC	1,0
Agua	55,4

El líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-1 tenía una viscosidad de 9,5 mPa·s y una tensión superficial de 30 mN/m.

Evaluación y resultados

El conjunto de tintas compuesto por la tinta cian C-1 y el líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-1 se utilizó para la impresión por inyección de tinta. Se imprimió un área sólida de tinta cian C-1 sobre un textil de fibras mixtas compuesto de 60% de algodón y 40% de poliéster utilizando un sistema Dimatix™ DMP2831 dotado de un cabezal de impresión estándar Dimatix™ 10 pl. La tinta se aplicó por chorro a 22°C utilizando una frecuencia de disparo 15 KHz, una tensión de disparo de 25 V y una forma de onda estándar. Se imprimió un área sólida del líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-1 sobre el área sólida de la tinta de cian C-1 utilizando las mismas condiciones de impresión. Ambas tintas tenían una excelente eyectabilidad.

El área sólida se secó y a continuación 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 eliminado tras el lavado, lo cual ilustra la alta eficacia del enfoque en el que se utiliza un líquido de fijación para la fijación de pigmentos sobre textiles.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la excelente vida útil y la excelente fijación térmica de líquido de impresión por inyección de tinta coloreados según la presente invención.

Preparación del Compuesto-2

A una solución de 25 g de Disperbyk™ 190 en 65 g de agua se le añadió una solución de 14,29 g de Trixene™ BI7952 en 40 g de acetato de etilo con agitación utilizando un dispersor Ultra-Turrax™ a 20.000 rpm durante 5 min. El acetato de etilo se eliminó a presión reducida y a 40°C. La presión se redujo gradualmente hasta que ya no se destiló nada de acetato de etilo. Se midió el tamaño medio de partícula. El Compuesto-2 tenía un tamaño medio de partícula de 210 nm.

Preparación del Compuesto-3

A una solución de 20 g de Solsperse™ 43000 en 70 g agua se le añadió una solución de 14,29 g de Trixene™ BI7952 en 40 g de acetato de etilo con agitación utilizando un dispersor Ultra-Turrax™ a 20.000 rpm durante 5 min. El acetato de etilo se eliminó a presión reducida y a 40°C. La presión se redujo gradualmente hasta que ya no se destiló nada de acetato de etilo. Se midió el tamaño medio de partícula. El Compuesto-3 tenía un tamaño medio de

partícula de 172 nm.

Preparación de tintas de inyección cian C-2 y C-3

- 5 Las tintas cian C-2 y C-3 se prepararon mezclando los componentes indicados en la Tabla 8. Todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la tinta de inyección.

Tabla 8

% en peso del componente:	C-2	C-3
Diamond™ D75C	43,8	43,8
Compuesto-2	32,0	-
Compuesto-3	-	32,0
Glicerol	23,4	23,4
Alkanol™ XC	0,8	0,8

10 Evaluación y resultados

Se realizó un ensayo de vida útil por medio del almacenamiento de las tintas de inyección cian C-2 y C-3 durante una semana. Se vigilaron las tintas para ver si se sufrían cambios de viscosidad y de sedimentación. Después de una semana, la viscosidad de ninguna de las tintas de inyección había cambiado. La sedimentación se evaluó visualmente. No pudo observarse ningún tipo de sedimentación con respecto a ninguna de las tintas.

La fijación térmica se evaluó impregnando dos muestras de un textil de fibras mixtas (60% algodón y 40% poliéster) con las tintas de inyección cian C-2 y C-3 y secándolas después. En un horno, se trató una muestra tratada con cada tinta a 160°C durante 5 min. Ambas muestras se lavaron en una solución acuosa que contenía un 10% de una mezcla de detergentes suministrada por Bielen N.V. (nº de ref.: BEL00985) a 90°C durante 10 min. Tras lavarse y secarse, las muestras no tratadas y las muestras tratadas térmicamente se evaluaron visualmente. En el caso de las muestras no tratadas, había desaparecido casi todo el pigmento, mientras que, en el caso de las muestras tratadas térmicamente, no se había eliminado nada de pigmento.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la ventaja del uso de partículas de resina compuesta termorreactivas para la latitud de formulación de los líquidos de impresión por inyección de tinta en comparación con el uso de componentes alternativos hidrosolubles presentes en las partículas de resina compuesta.

Preparación del Compuesto-4

35 A una solución de 750 g de Gohseran™ L0301 en 3.200 g de agua se le añadió una solución de 1.071 g de Trixene™ BI7952 en 1.500 g de acetato de etilo con agitación utilizando un mezclador HOMOREX a 10.000 rpm durante 5 min. La dispersión se postrató con un microfluidificador Microfluidizer™ a 300 bar. El acetato de etilo se eliminó a presión reducida y a 40°C. La presión se redujo gradualmente hasta que ya no se destiló nada de acetato de etilo. Se midió el tamaño medio de partícula. El Compuesto-4 tenía un tamaño medio de partícula de 90 nm.

40 Preparación de líquidos de impresión por inyección de tinta

Los líquidos de impresión por inyección de tinta comparativos COMP-1 a COMP-5 se formularon mezclando los componentes según la Tabla 9.

45 **Tabla 9**

% en peso del componente:	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5
Bayh	19,0	23,6	28,0	36,4	44,6
Gosheran™ L0301	4,8	5,7	6,5	9,1	10,7
Glycerol	19,0	18,9	18,7	18,2	17,9
Water	56,3	50,9	45,9	35,4	25,9
Alkanol™ XC	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

% en moles de NCO / 100 g de tinta	16,0	20,0	24,0	31,0	38,0

Los líquidos de impresión por inyección de tinta de la invención INV-1 a INV-5 se formularon mezclando los componentes según la Tabla 10.

5

Tabla 10

% en peso del componente:	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5
Compuesto-4	33,1	41,3	49,6	66,1	82,7
Glicerol	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Agua	49,6	41,4	33,1	16,6	-
Alkanol™ XC	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% en moles de NCO / 100 g de tinta	18,7	23,5	28,2	37,5	47,0

La viscosidad de todos los líquidos de impresión por inyección de tinta se midió. Los resultados se muestran en la Tabla 11 así como en la Figura 3.

10

Tabla 11

Formulación	Viscosidad (mPa.s)
COMP-1	4,2
COMP-2	5,1
COMP-3	7,2
COMP-4	16,9
COMP-5	48,7
INV-1	2,6
INV-2	3,0
INV-3	3,5
INV-4	4,9
INV-5	8,0

Es evidente por la Tabla 11 que sólo los líquidos de impresión por inyección de tinta que contienen partículas de resina compuesta permiten alcanzar grandes concentraciones de isocianatos bloqueados y resinas, lo cual es necesario en entornos de impresión industrial de gran rendimiento. Grandes concentraciones de los isocianatos y resinas que se emplearon en los líquidos de impresión por inyección de tinta de la comparativa requerirían utilizar un líquido de impresión por inyección de tinta diluido. Este tipo de dilución alargaría el tiempo de secado y afectaría negativamente a la latencia y a la calidad de imagen por corrimiento.

15

20

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la producción de una imagen multicolor utilizando tintas de inyección que contienen un pigmento de color y propiedades de fijación térmica de un conjunto de tintas CMYK según la presente invención.

25

Preparación del líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-2

Las partículas de resina compuesta termorreactivas Compuesto-1 como preparadas en el Ejemplo 1 se utilizaron para preparar el líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-2 según la Tabla 12.

30

Tabla 12

% en peso del componente:	LIQ-2
Compuesto-1	78,50
Tegotwin™ 4000	1,50
2-pirrolidona	20,00

Preparación de un conjunto de tintas de inyección acuosas

5 Se preparó un conjunto de tintas de inyección acuosas CRYK mezclando los componentes según la Tabla 14 cuya cantidad es expresado en% en peso con respecto al peso total de la tinta. Cada una de las tintas de inyección se preparó de la misma manera diluyendo la dispersión pigmentada concentrada con los otros componentes de tinta.

10 Las dispersiones pigmentadas acuosas concentradas se prepararon de la misma manera para cada pigmento de color mezclando una composición según la Tabla 13 durante 30 minutos utilizando una mezcladora de tipo Disperlux™ Yellow.

Tabla 13

Componente	Concentración (% en peso)
Pigmento	15,00
Edaplan	15,00
Proxel	0,02
Agua	para obtener 100,00% en peso

15 A continuación se molió cada dispersión de pigmento acuosa concentrada utilizando un molino Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,04 mm de tipo YTZ™ Grinding Media disponible en TOSOH Corp.). El molino se llenó hasta la mitad de su volumen con las perlas de trituración y luego se molió la dispersión durante 3 horas a una tasa de flujo de 200 ml/min. y una velocidad de rotación de 15 m/s. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión de pigmento acuosa concentrada sirvió como base para la preparación de la tinta de inyección.

20 Para la preparación del conjunto de tintas de inyección acuosas se usó el componente TEA para obtener un pH entre 8,5 y 8,2. Se añadió agua para completar la tinta hasta obtener la concentración de pigmento deseada.

Tabla 14

Componente (en% en peso)	C	R	Y	K
PB15:3	2,20	---	---	---
PR254	---	2,70	---	---
PR122	---	---	---	---
PY151	---	---	3,85	---
PBL7	---	---	---	2,70
Edaplan	2,20	2,70	3,85	2,70
1,2-hexanodiol	3,00	3,00	2,50	3,00
Glicerol	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG 200	20,00	18,00	13,00	---
PEG 600	---	---	---	11,90
Proxel	0,01	0,01	0,01	0,01
TEA	0,60	0,50	0,70	0,50
Agua	para obtener 100,00% en peso			

Evaluación y resultados

5 Para la impresión por inyección de tinta se utilizó una impresora de inyección de tinta de seis colores de mesa plana con curado UV Jeti™ Titan S de Agfa Graphics, en la que las lámparas UV se sustituyeron por un secador NIR de adphos. Las imágenes decorativas se imprimieron usando cabezales de impresión Ricoh™ Gen 5 a una temperatura de cabezal de 32°C y a 600 dpi. Después de la exposición al secador NIR, las muestras impresas se sometieron a un tratamiento térmico adicional en un horno durante 10 min a 150°C.

10 Se imprimieron muestras sobre un sustrato de visualización de poliéster PES con y sin el líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-2 y se sometieron a ensayo para comprobar su solidez al lavado y su frote en seco. En la Tabla 15 se muestran los resultados.

15 **Tabla 15**

Muestra	Solidez al lavado	Frote en seco
Sin LIQ-2	Mala	Excesiva transferencia de color. Mala solidez del color
Con LIQ-2	Excelente	Ninguna transferencia de color. Excelente solidez del color

20 Debería quedar claro a partir de la Tabla 15 que se pueden producir textiles impresos por inyección de tinta que son resistentes al lavado y cuyos colores son resistentes si se utiliza el líquido de impresión por inyección de tinta LIQ-2 en combinación con el conjunto de tintas de inyección acuosas CRYK.

20 **Lista de números de referencia**

Tabla 16

1	Líquido de impresión por inyección de tinta
2	Partícula de resina compuesta termorreactiva
3	Segmento polimérico hidrófilo de un polímero anfifílico
4	Segmento polimérico hidrófobo de un polímero anfifílico
5	Reticulante térmico
6	Colorante
7	Medio acuoso

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Líquido de impresión por inyección de tinta que contiene partículas de resina compuesta termorreactivas en un medio acuoso, en el que las partículas de resina compuesta termorreactivas contienen:
 - a) al menos un reticulante térmico que tiene un peso molecular medio de menos de 2000, y
 - b) al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico.
- 10 2. Líquido de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un reticulante térmico es un compuesto funcionalizado con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un epóxido, un oxetano, una aziridina, una azetidina y un isocianato bloqueado.
- 15 3. Líquido de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha al menos una resina polimérica contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico que se seleccionan de entre un grupo hidroxilo, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amida, un grupo uretano, un grupo urea, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo y un grupo epóxido.
- 20 4. Líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha al menos una resina polimérica es un polímero anfifílico.
- 25 5. Líquido de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 4, en el que un segmento hidrófobo de la resina polimérica anfifílica es un segmento a base de estireno, a base de acrilato, a base de éster vinílico, a base de acetal vinílico y a base de combinaciones de los mismos, y un segmento polimérico hidrófilo de la resina polimérica anfifílica comprende al menos un grupo funcional seleccionado de un ácido sulfónico o una sal del mismo, un ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo $-(CH_2CH_2O)_n-H$, en el que n representa un número entero de 2 a 25, y un grupo alifático C2-C12 sustituido por grupos hidroxilo, en el que la proporción carbono/hidroxilo es igual a 2 o menos.
- 30 6. Líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene además un catalizador seleccionado del grupo que consta de un ácido de Brønsted, un ácido de Lewis y un generador de termoácido.
- 35 7. Líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el líquido de impresión por inyección de tinta contiene además un colorante.
8. Líquido de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 7, en el que el colorante es un pigmento de color autodispersable que está presente en el medio acuoso.
- 40 9. Conjunto de tintas para impresión por inyección de tinta que comprende:
 - a) un líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y
 - b) una o más tintas de inyección acuosas que contienen un pigmento de color.
- 45 10. Procedimiento para la preparación de un líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende los pasos de:
 - a) preparar una composición de resina que contiene
 - al menos un reticulante térmico que tiene un peso molecular medio de menos de 2000,
 - al menos una resina polimérica que contiene grupos funcionales adecuados para reaccionar con el reticulante térmico, y
 - un disolvente inmiscible en agua que tiene un punto de ebullición inferior a 100°C a presión normal,
 - 50 b) mezclar la composición de resina con agua, y
 - c) evaporar el disolvente inmiscible en agua.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el disolvente inmiscible en agua es el acetato de etilo.
- 55 12. Uso de un líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para imprimir una imagen sobre un sustrato.
- 60 13. Uso según la reivindicación 12, en el que la impresión comprende los pasos de:
 - aplicar por chorro un líquido de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
 - aplicar por chorro una o más tintas de inyección acuosas que contienen un pigmento de color, y
 - someter la imagen a un tratamiento térmico directo y/o indirecto.
- 65 14. Uso según la reivindicación 12, en el que la impresión comprende los pasos de:
 - aplicar por chorro un líquido de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 7 o 8, y
 - someter la imagen a un tratamiento térmico directo y/o indirecto.

15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el sustrato se selecciona de entre el textil, el metal, el cuero, el cuero sintético, el pvc, el vidrio, la madera, la cerámica, la piedra y el hormigón.

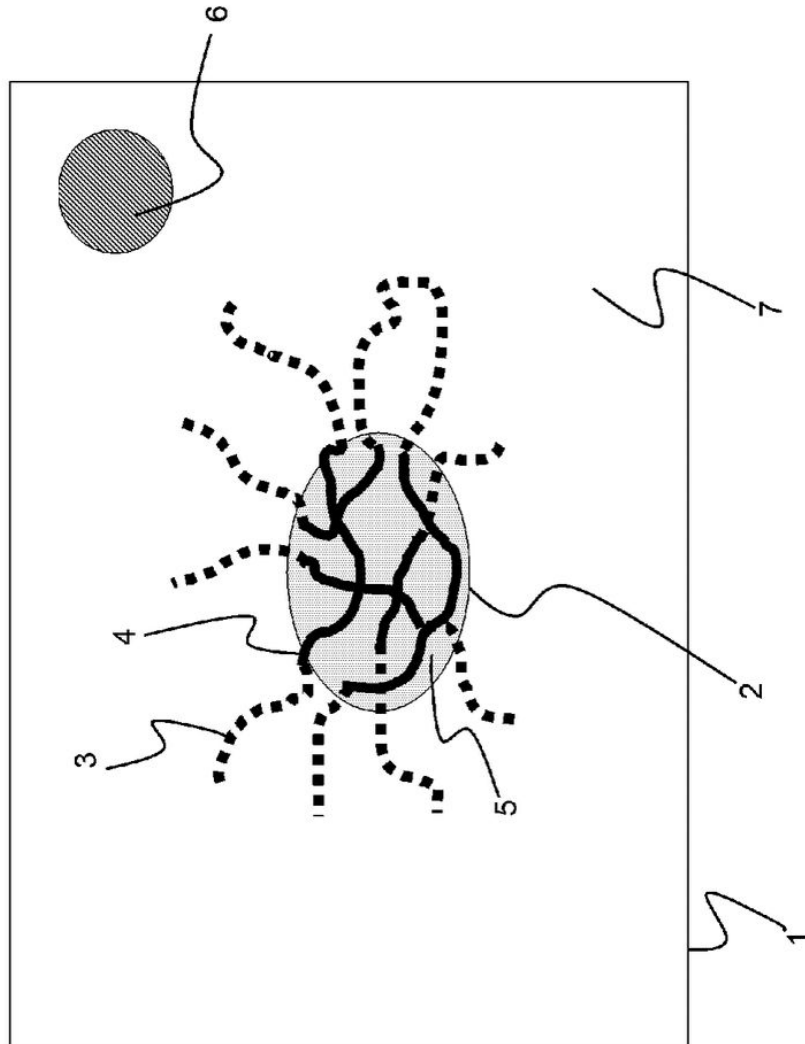


Fig. 1

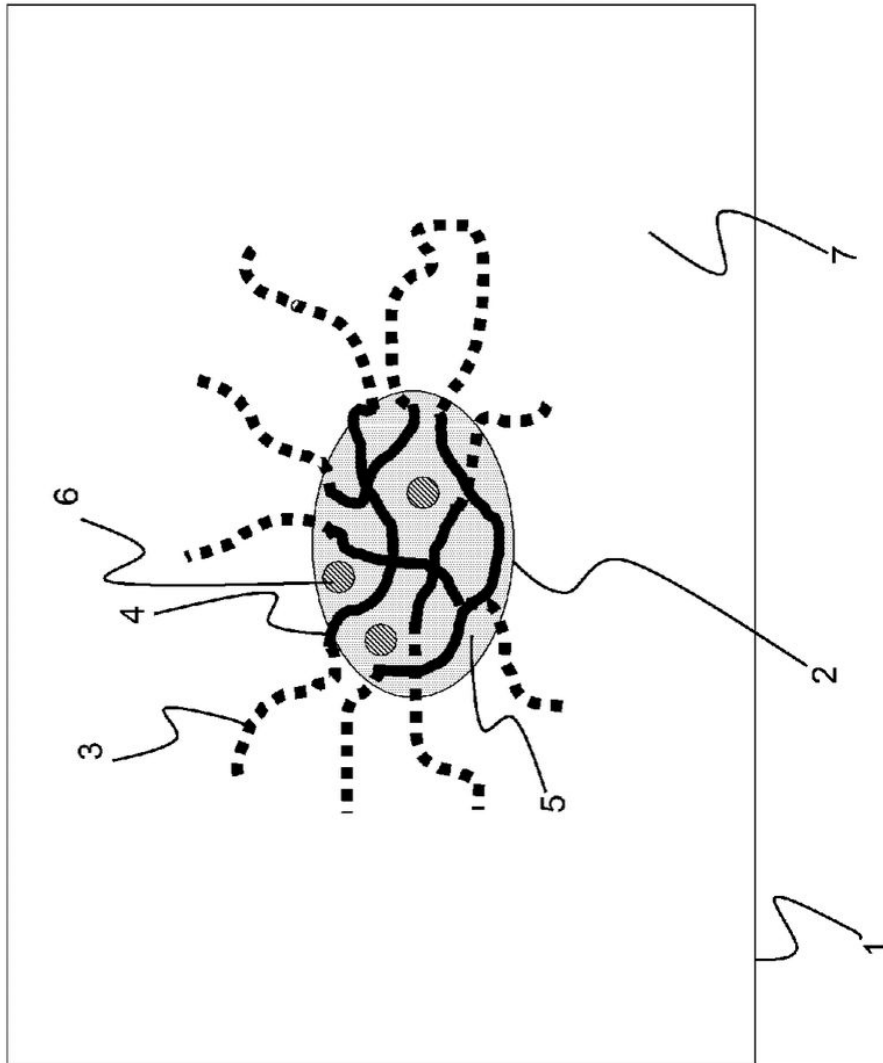
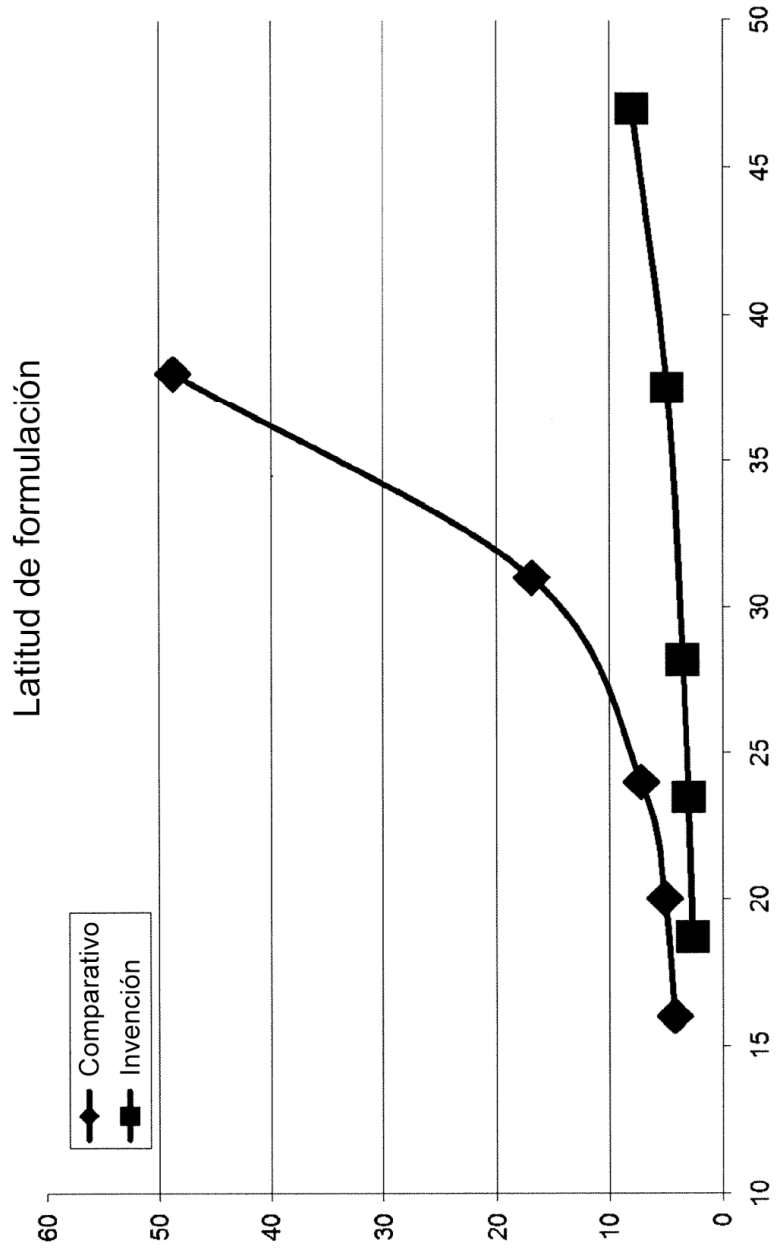


Fig. 2



% en moles de grupos NCO / 100 g de líquido de impresión por inyección de tinta incoloro

Fig. 3