



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 256**

51 Int. Cl.:

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/21 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06126887 .6**

96 Fecha de presentación : **21.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1935659**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54

Título: **Método de impresión por inyección de tinta y conjuntos de tinta de inyección.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2010

73

Titular/es: **Agfa Graphics N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72

Inventor/es: **De Voeght, Frank y**
Van Thillo, Etienne

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 334 256 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).

ES 2 334 256 T3

DESCRIPCIÓN

Métodos de impresión por inyección de tinta y conjuntos de tinta de inyección.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a métodos de impresión por inyección de tinta y conjuntos de tinta de inyección en los que las tintas se inyectan sobre diferentes tipos de receptores de tinta.

10 **Técnica anterior**

En la impresión por inyección de tinta, se proyectan diminutas gotas de fluido de tinta directamente sobre una superficie del receptor de tinta sin contacto físico entre el dispositivo de inyección y el receptor de tinta. El dispositivo de inyección almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas en forma de imagen. La impresión se realiza moviendo un cabezal de impresión a través del receptor de tinta o viceversa o ambos.

Cuando se inyecta la tinta de inyección sobre un receptor de tinta, la tinta incluye típicamente un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como colorantes o pigmentos y aglutinantes poliméricos. Se entenderá fácilmente que la composición óptima de una tinta de este tipo depende del método de impresión que se usa y de la naturaleza del receptor de tinta a imprimir. En líneas generales, las composiciones de tinta se pueden dividir en:

- basadas en agua, implicando el mecanismo de secado absorción, penetración y evaporación;
- basadas en disolventes, implicando el secado principalmente evaporación;
- basadas en aceite, implicando el secado absorción y penetración;
- de fusión en caliente o de cambio de fase, en las que la tinta está en estado líquido a la temperatura de eyección pero es sólida a temperatura ambiente y donde el secado se sustituye por solidificación; y
- curables por UV, en las que el secado se sustituye por polimerización.

Debería estar claro que los tres primeros tipos de composiciones de tinta son más adecuados para un medio receptor que sea más o menos absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables por UV se imprimen normalmente sobre receptores de tinta no absorbentes.

Sin embargo, se descubrió que el comportamiento e interacción de una tinta curable por UV en un receptor de tinta sustancialmente no absorbente era bastante complicado comparado con el de las tintas basadas en agua sobre receptores de tinta absorbentes. En particular, se ha demostrado que una difusión buena y controlada de la tinta en el receptor de tinta es problemática y se observaron en algunas ocasiones problemas de adhesión durante el uso de diferentes tipos de receptores de tinta no absorbentes. Los mismos problemas se han observado cuando se inyectaron tintas de inyección basadas en disolventes que comprenden un aglutinante sobre diferentes tipos de receptores de tinta no absorbentes.

Un modo de abordar estos problemas es desarrollar y usar diferentes conjuntos de tinta para diferentes tipos de sustratos, pero esta no es una solución preferida, ya que cambiar tintas en la impresora y el cabezal de impresión consume mucho tiempo y no es realmente una solución viable para un entorno de impresión industrial. Por lo tanto, el procedimiento general es modificar la composición química de la superficie del receptor de tinta con un recubrimiento de capa superficial adecuado o mediante un pre-tratamiento tal como tratamiento por efecto corona o plasma.

El tratamiento por descarga corona y el tratamiento por plasma aumenta el coste, complejidad y mantenimiento del equipamiento usado para procesar los sustratos. Los sustratos pueden contener impurezas o irregularidades significativas que pueden interferir con el tratamiento del sustrato y, por tanto, no producir la difusión y adhesión uniforme de la tinta.

La otra posibilidad de usar el mismo conjunto de tinta de inyección en receptores de tinta diferentes mediante aplicación de una capa superficial antes de la inyección también aumenta la complejidad de la impresora de inyección de tinta. Generalmente, la capa superficial se recubre y se seca o se cura antes de inyectar la tinta de inyección como, por ejemplo, en el proceso de impresión por inyección de tinta en los documentos EP 1671805 A (AGFA) y US 2003021961 (3M), pero también puede permanecer una capa superficial húmeda no curada como en el documento WO 00/30856 (XAAR).

Sin embargo, no está disponible una composición sencilla de una capa superficial adecuada para todos los diferentes sustratos. El documento WO 2006/111707 (SUN CHEMICAL) describe un proceso de impresión de inyección de tinta en el que: i) un imprimador se aplica a un material de sustrato; ii) la tinta se imprime inyectada sobre el sustrato imprimado; iii) se evalúa una característica relativa a la calidad de impresión; iv) la composición del imprimador se ajusta dependiendo de la característica evaluada en relación a la calidad de impresión y v) la composición de imprima-

dor ajustada se aplica al material de sustrato y la tinta se imprime inyectándola sobre el material de sustrato imprimado para dar un producto impreso. Las capas superficiales aumentan sustancialmente el espesor de una capa de tinta, que puede producir un aspecto y sensación diferentes y una flexibilidad reducida de la capa de tinta.

5 Se han investigado también los métodos de impresión por inyección de tinta en los que las tintas de inyección se mezclan con líquidos incoloros u otras tintas de color justo antes de la inyección.

El documento US 6550892 (KODAK) describe un sistema de impresión de inyección de goteo según demanda para enviar pequeñas gotas de tinta de color seleccionable a un receptor mezclando una tinta líquida incolora con tintas líquidas de un color diferente y enviando la mezcla de tinta a la cámara de eyección de un cabezal de impresión. El documento US 6050680 (CANON) se refiere también a un aparato de registro de inyección que puede grabar imágenes con una pluralidad de tintas con diferentes densidades para cada color, mezclando una primera tinta que contiene colorante y una segunda tinta que no contiene colorante.

15 El documento US 6097406 (KODAK) describe un aparato de impresión por inyección de tinta para la impresión de imágenes de tono continuo en las que una pluralidad de colorantes o precursores de colorantes se mezclan para producir un colorante deseado.

El documento US 5854642 (CANON) describe frascos de tinta que contienen tintas que tienen el mismo tono y diferentes composiciones adaptadas para los respectivos tipos de fibras para un tejido.

En lugar de mezclar tintas coloreadas, el documento US 4614953 (LAITRAM) describe un mecanismo de impresión a color por inyección que utiliza un solo flujo de corriente de tinta inyectando tintes sólidos en un fluido de soporte para formar una tinta coloreada. El mecanismo es capaz de un intervalo más amplio de tonalidades de color, debido a las capacidades de premezcla que son posibles usando técnicas de vibración con tres tintas coloreadas.

Sería deseable poder imprimir las tintas de inyección con calidad de imagen consistente sobre una gran diversidad de receptores de tinta usando una impresora de inyección de tinta descrita en la técnica que no requiera ninguna adaptación compleja o costosa de la impresora.

30

Objetos de la invención

La impresión sobre una gran diversidad de receptores diferentes de tinta, incluyendo sustratos no absorbentes tales como vidrio, superficies metálicas o poliméricas, proporciona frecuentemente una calidad de imagen poco consistente y/o problemas de adhesión de la tinta a los receptores de tinta. Un cambio de sustrato necesita a menudo un cambio incómodo de los conjuntos de tinta de inyección, una segunda impresora de inyección de tinta o algún pre-tratamiento del sustrato, que no son deseables por razones de productividad.

Un objeto de la presente invención es proporcionar conjuntos de tinta de inyección y métodos de impresión por inyección de tinta capaces de manejar una amplia diversidad de diferentes tipos de sustratos usando una impresora de inyección de tinta especificada en la técnica sin comprometer la consistencia de la calidad de imagen, propiedades físicas, tales como adhesión de la imagen al sustrato y la productividad.

Los objetos adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción en lo sucesivo.

45

Sumario de la invención

La mezcla de las tintas de inyección con líquidos incoloros y otras tintas de color justo antes de la inyección puede causar cambios en la concentración del colorante debidos a una mezcla menos precisa que puede conducir a diferencias en la gama de colores o la calidad de imagen si no se hacen adaptaciones del color de la impresora de inyección de tinta que requieren tiempo de gestión.

Se ha descubierto que mediante tintas de mezcla que contienen el mismo colorante(s) en aproximadamente la misma concentración pero en las que la parte restante de las tintas, es decir, el llamado soporte de tinta, era de una composición diferente bien escogida de modo que las imágenes se podrían producir de forma que presentaban la difusión y/o adhesión y calidad de imagen deseadas sobre una amplia diversidad de los sustratos sin la necesidad de ajustar la gestión de color de la impresora de inyección de tinta.

Los objetos de la presente invención se han realizado con un método de impresión por inyección de tinta que comprende, en este orden, las etapas de:

a) proporcionar al menos dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que tienen una composición diferente a una impresora de inyección de tinta;

65 b) mezclar dichas dos o más tintas de inyección de color pigmentadas en una cantidad controlada; y

c) imprimir la mezcla de dichas dos o más tintas de inyección de color pigmentadas con la impresora de inyección de tinta sobre un receptor de tinta.

Los objetos de la presente invención se han realizado también con unas tintas de inyección que comprenden dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que tienen una composición diferente.

5 Efectos ventajosos

En la impresión por inyección de tinta curable por radiación, el método de mezclar tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color se usó ventajosamente para obtener velocidades de curado más altas. La estabilidad de las tintas de inyección a color se mejoró incorporando el fotoiniciador en una tinta y el co-
10 iniciador en otra tinta de color del mismo color. Las mezclas de tinta de inyección podrían prepararse de forma que presentaran una velocidad de curado más alta incorporando concentraciones más altas de fotoiniciador y sinergista de polimerización en las diferentes tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

La mezcla de dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color se puede
15 aprovechar ventajosamente para muchos propósitos que pueden relacionarse con:

- calidad de imagen, por ejemplo, tamaño de punto, brillo, calidad de línea y sangrado;
- propiedades físicas de la tinta, por ejemplo, viscosidad, temperatura, estabilidad durante el periodo de validez,
20 tensión superficial, tiempo de secado, velocidad de curado, adhesión a un sustrato, flexibilidad y dureza de una capa de tinta; y
- comportamiento de inyección de la impresora, por ejemplo latencia, agrupamiento de la placa de soporte, boquillas defectuosas, formación de gotas y formación de parábolas.

Las diferencias de brillo entre las tintas de inyección y el sustrato llevan normalmente a una calidad de imagen mediocre. Mezclando, en una relación apropiada, las tintas de color correspondientes que dan como resultado res-
pectivamente impresiones con alto y poco brillo, el brillo de las tintas de inyección se puede emparejar con el de
30 un sustrato específico dando como resultado una calidad de imagen mejorada. Para un segundo sustrato que tiene un valor de brillo diferente, se escoge después otra relación de la tinta de inyección con un alto valor de brillo y la tinta de inyección con un bajo valor de brillo.

La mezcla de dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color justo antes
35 de la inyección se puede explotar también ventajosamente para incluir elementos de seguridad para documentos de seguridad. Normalmente una tinta de color blanco se mezcla después en una relación bien escogida con otra tinta de color que comprende un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente o partículas magnéticas.

40 Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos son meros ejemplos de construcciones posibles para mezclar tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color dentro o en una impresora de inyección de tinta.

La Figura 1, es una vista esquemática de un sistema que envía una primera tinta “Tinta 1” al cabezal de impresión
45 de inyección de tinta mediante un conducto en el que una segunda tinta “Tinta 2” y consecutivamente una tercera tinta “Tinta 3” se añaden en una cantidad controlada.

La Figura 2, es una vista esquemática de un sistema que envía una primera tinta “Tinta 1” al cabezal de impresión
50 de inyección de tinta mediante un conducto en el que una mezcla de una segunda tinta “Tinta 2” y una tercera tinta “Tinta 3” se añade en una cantidad controlada.

La Figura 3, es una vista esquemática de un sistema que suministra una cantidad controlada una primera tinta
55 “Tinta 1” y una segunda tinta “Tinta 2” a una cámara de mezcla de tinta que envía después la mezcla de tinta al cabezal de impresión de inyección de tinta.

La Figura 4, es una vista esquemática de un sistema que envía una cantidad controlada una primera tinta “Tinta 1”
y una segunda tinta “Tinta 2” a una cámara de mezcla de tinta que envía una mezcla de tinta al cabezal de impresión
de inyección de tinta mediante un conducto en el que una tercera tinta “Tinta3” se añade en una cantidad controlada.

La Figura 5, es una vista esquemática de un sistema que envía una primera tinta “Tinta 1”, una segunda tinta “Tinta
60 2” y una tercera tinta “Tinta 3” en una cantidad controlada a una cámara de mezcla de tinta (no mostrada) incorporada en el cabezal de impresión de inyección de tinta.

65 Definiciones

La expresión “conjunto de tinta de inyección”, como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere al conjunto de tinta de inyección que se acopla a la impresora de inyección de tinta. Puede fabricarse, por ejemplo, de dos conjuntos de tinta de inyección distintos CMYK disponibles en el mercado, cada uno de los cuales comprende

ES 2 334 256 T3

cuatro tintas de inyección C, M, Y y K, siempre que las tintas de inyección del mismo color de los dos conjuntos de tinta de inyección CMYK cumplan los requisitos de la presente invención. Como alternativa, también es posible usar un conjunto de tinta de inyección CC'MM'YY'KK' que comprende dos tintas de color cian C y C' dos tintas magenta M y M', dos tintas amarillas Y e Y' y dos tintas negras K y K' que esté de acuerdo con la presente invención.

5 El término "colorante", como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a tintes y pigmentos.

El término "tinte", como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o mayor en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientes pertinentes.

10 El término "pigmento" se define en el documento DIN 55943, que se incorpora en este documento como referencia, como un agente de coloreado que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientes pertinentes, teniendo con ello por lo tanto una solubilidad de menos de 10 mg/l.

15 El término "I.C." se usa en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura para Índice de Color.

El término "UV" se usa en la descripción de la presente invención como una abreviatura para radiación ultravioleta.

20 La expresión "radiación ultravioleta" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 100 a 400 nanómetros.

La expresión "% en peso" se usa en la descripción de la presente invención como una abreviatura para el % en peso basado en el peso total de la tinta a menos que se indique otra cosa.

25 La expresión "radiación actínica" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

La expresión "Iniciador Norrish Tipo I" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a un iniciador que se desdobra después de la excitación, produciendo el radical iniciador inmediatamente.

30 La expresión "Iniciador Norrish Tipo II" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a un iniciador que en su estado excitado forma radicales libres por abstracción de hidrógeno o extracción de electrones a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero iniciador de radicales libres. El segundo compuesto se llama co-iniciador o sinergista de la polimerización. Los sinergistas son compuestos que tienen un átomo de carbono con al menos un átomo de hidrógeno en la posición α respecto a un átomo de nitrógeno.

35 La expresión "generador foto-ácido" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un iniciador, que genera un ácido o hemiacido tras exposición a radiación actínica. Un generador foto-ácido se denomina también iniciador catiónico.

40 La expresión "iniciador térmico" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un iniciador, que genera especies de iniciación tras exposición al calor.

45 El término "alquilo" se refiere a todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo, etc.

50 *Métodos de impresión por inyección*

El método de impresión por inyección de tinta que comprende, en este orden, las etapas de:

55 a) proporcionar al menos dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que tienen una composición diferente a una impresora de inyección de tinta;

b) mezclar dos o más de dichas tintas de inyección de color pigmentadas en una cantidad controlada; y

60 c) imprimir la mezcla de dos o más de dichas tintas de inyección de color pigmentadas con la impresora de inyección de tinta sobre un receptor de tinta.

Aunque las posibilidades de adaptar la mezcla de tinta a un receptor de tinta específico aumentan con el número de tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color presentes en un conjunto de tinta, se pueden resolver muchos de los problemas de consistencia de la calidad de imagen y adhesión sobre diferentes sustratos usando sólo dos tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color.

65 En otra realización, el conjunto de tinta de inyección comprende tres tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color para manejar los diferentes sustratos.

ES 2 334 256 T3

En la realización más preferida, el conjunto de tinta comprende dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color para cada uno de los colores, por ejemplo, color cian, magenta, amarillo y negro, en las que las tintas coloreadas de forma diferente tienen composiciones correspondientes de componentes sólidos y líquidos. Por ejemplo, con la excepción de los colorantes, se pueden encontrar los mismos sólidos y disolventes de una primera tinta amarilla en aproximadamente las mismas cantidades en una tinta cian correspondiente, mientras que los diferentes sólidos y disolventes de una segunda tinta amarilla se encuentran también en aproximadamente las mismas cantidades en una segunda tinta cian correspondiente.

En otra realización, el método de impresión por inyección de tinta usa un conjunto de tinta de inyección denominado "multi-densidad" que comprende dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color y dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color pero de una menor densidad de color. Por ejemplo, el conjunto de tinta puede comprender dos o más tintas de inyección "magenta oscuro" de la misma densidad de color y también dos o más tintas de inyección "magenta claro" de una misma densidad de color pero menor que la densidad de color de las tintas de inyección "magenta oscuro". En otra realización preferida, el conjunto de tinta de inyección multi-densidad comprende tintas de inyección oscuras y claras para los colores magenta y cian. Las tintas negro oscuro y negro claro pueden estar también presentes en un conjunto de tinta de inyección.

El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención usa preferiblemente un conjunto de tinta de inyección en el que las dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color pero una densidad de color más baja contienen el mismo tipo de colorantes, aún más preferiblemente los colorantes son idénticos.

En el método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención, los colorantes en las dos o más tintas de inyección de color pigmentadas están presentes preferiblemente exactamente en las mismas cantidades, aunque son aceptables pequeñas variaciones en las concentraciones durante la fabricación de las tintas de inyección. Más preferiblemente, la cantidad de un colorante en una primera tinta de dos o más de dichas tintas de inyección de color pigmentadas difiere preferiblemente en no más del 10% en peso, más preferiblemente en no más del 5% en peso basado en el peso del colorante en dicha primera tinta con la cantidad del colorante en una segunda tinta de inyección de dichas dos o más tintas de inyección de color pigmentadas.

La Tabla 1 da una ilustración de cómo pueden ser las tintas magenta y cian en un tinta de inyección basada en disolvente. Todas las tintas magenta contienen el mismo pigmento magenta y dispersante polimérico, cada uno en una cantidad del 4,0% en peso basado en el peso total de la tinta. Todas las mezclas de disolvente contienen el mismo disolvente 1 en la misma cantidad, lo que podría ser la consecuencia del método de preparación de las tintas de inyección. Los disolventes de tinta 2 a 4 están presentes en concentraciones diferentes o ausentes en las tres Tintas magenta A, B y C. Aproximadamente, la misma mezcla de disolventes 1 a 4 se usa en las tres tintas cian correspondientes D, E y F. Por ejemplo, la tinta cian D se corresponde con la tinta magenta A. En la selección de un receptor específico de tinta, las tintas magenta A, B y C se mezclarán juntas en una cierta relación; la misma relación se usará normalmente para mezclar las tintas correspondientes D, E y F de modo que, por ejemplo, las propiedades de adhesión de la mezcla de tinta magenta y la mezcla de tinta cian serán más o menos las mismas sobre el sustrato específico.

TABLA 1

Compuesto (% en peso)	Tintas magenta			Tintas cian		
	A	B	C	D	E	F
Pigmento Magenta	4,0	4,0	4,0
Pigmento Cian	---	---	---	3,0	3,0	3,0
Dispersante polimérico1	4,0	4,0	4,0	---	---	---
Dispersante polimérico2	---	---	---	3,0	3,0	3,0
Disolvente 1	25,0	25,0	25,0	27,0	27,0	27,0
Disolvente 2	40,0	---	---	40,0	---	---
Disolvente 3	25,0	40,0	---	25,0	40,0	---
Disolvente 4	---	25,0	65,0	---	25,0	65,0
Estabilizador	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

ES 2 334 256 T3

En una realización, el conjunto de tinta comprende dos tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color en las que una primera tinta de inyección de color comprende una gran cantidad de uno o más tensioactivos y una segunda tinta de inyección de color difiere sólo en que carece de un tensioactivo o porque contiene una pequeña cantidad de uno o más tensioactivos. Mezclando las dos tintas de inyección de color en un sistema de suministro de tinta se puede obtener la tensión superficial deseada de la mezcla de tinta con tal de que se hayan escogido los tensioactivos adecuados y de que los mismos estén presentes en cantidades lo suficientemente grandes en la primera tinta de inyección de color para abarcar el intervalo completo de tensiones superficiales deseadas. El control de la tensión superficial permite a la impresora obtener las mismas características de difusión sobre receptores de tinta que difieren en energía superficial.

En una realización preferida, la adhesión y la tensión superficial se controlan mezclando tintas en una cierta relación. La Tabla 2 ilustra esto para un conjunto de tinta de inyección que comprende cuatro tintas magenta. En este caso, el tensioactivo se añadió a la tinta D que corresponde a la tinta B con la excepción de la cantidad de disolventes 3 y 4, para lo cual fue necesaria una corrección para compensar la adición del tensioactivo y también para mantener constante la concentración de pigmento magenta. En una cierta mezcla de tintas A, B y C optimizada para la adhesión sobre un sustrato específico, una cantidad de tinta B se puede reemplazar por la tinta D sin cambiar las propiedades de adhesión, pero adaptando todavía la mezcla de tinta a una cierta tensión superficial para alcanzar las características de difusión de tinta deseadas sobre el sustrato. La elección de la tinta B podría darse por el hecho de que la impresora captó que la tinta B era la que se usaba más frecuentemente en grandes cantidades en la mezcla de tinta. Otra opción podría ser incluir también una pequeña cantidad de tensioactivo en las tintas A y/o C y usar la tinta D para "ajustar al máximo" la tensión superficial de la mezcla de tinta.

TABLA 2

Compuesto (% en peso)	Tintas magenta			
	A	B	C	D
Pigmento Magenta	4,0	4,0	4,0	4,0
Dispersante polimérico	4,0	4,0	4,0	4,0
Disolvente 1	22,0	22,0	22,0	22,0
Disolvente 2	40,0	---	---	---
Disolvente 3	30,0	35,0	---	34,0
Disolvente 4	---	35,0	70,0	34,0
Tensioactivo	---	---	---	2,0

El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención se podría usar también ventajosamente junto con tintas de inyección curables por radiación para mejorar la estabilidad de la dispersión y/o velocidad de curado. Esto se ejemplifica mediante la Tabla 3, en la que la tinta A comprende un fotoiniciador y un inhibidor de la polimerización pero carece del sinergista de la polimerización, mientras que la tinta B contiene este sinergista de activación pero carece un fotoiniciador. Las dos tintas deben mostrar por separado una estabilidad del periodo de validez muy buena, pero una vez mezcladas pueden presentar una mala estabilidad debido a la polimerización rápidamente inducida. La mezcla de estas tintas justo antes de la inyección se puede usar ventajosamente para obtener una alta velocidad de curado.

TABLA 3

Compuesto (% en peso)	Tintas magenta	
	A	B
Pigmento Magenta	4,0	4,0

ES 2 334 256 T3

Dispersante polimérico	4,0	4,0
Monómero 1	22,0	22,0
Monómero 2	40,0	40,0
Monómero 3	10,0	10,0
Fotoiniciador	10,0	---
Inhibidor de la polimerización	9,0	---
Sinergista de polimerización	---	19,0
Tensioactivo	1,0	1,0

Mismo color y densidad de color

En el contexto de esta invención se usó el siguiente procedimiento para determinar si las dos tintas tienen el mismo color y densidad.

Partiendo de la formulación de tinta que se usó en la impresora, se prepararon diluciones de 1:1000 en masa. Es evidente que el disolvente para la dilución tiene que ser compatible con la dispersión de tinta, es decir, el disolvente debería elegirse de modo que se mantenga la estabilidad química y física de la dispersión, porque de otra manera pueden producirse cambios de color debidos a la dispersión adicional de luz, por ejemplo, debido a aglomeraciones de partículas. Preferiblemente, el disolvente de dilución se selecciona entre uno o más componentes líquidos de la tinta. En los ejemplos que se dan a continuación, se usó DPDGA como disolvente de dilución.

Se recogieron medidas de transmisión de las dispersiones de tinta diluidas con un espectrofotómetro. Las medidas se basaron en la siguiente geometría: iluminación directa y detección de integración difusa. Un ejemplo de un espectrofotómetro de este tipo es el Espectrofotómetro de Doble Haz Lambda 900 de Perkin Elmer que realiza la geometría de medida (8/d) de acuerdo con ASTM E179-96.

Se llenaron cubetas de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm con las tintas diluidas y después se pusieron en contacto con el puerto de entrada de la esfera de integración. Para la medida de referencia, se usaron las mismas cubetas de cuarzo llenas con el disolvente puro. Los espectros de transmisión de las tintas diluidas se dividieron mediante el espectro de transmisión de la medida de referencia para corregir el disolvente de dilución y la cubeta de cuarzo. A partir de estos espectros, se calcularon las coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ de acuerdo con ASTM E308-01 basado en el CIE 1931 observador patrón (2 grados) y fuente luminosa D50. A partir de las coordenadas CIE $L^*a^*b^*$, se calculó la diferencia de color CIE ΔE_{2000} con los parámetros dependientes industriales K_L , K_C y K_H iniciados en la unidad (1).

En vista del campo de aplicación de la impresión por inyección de tinta que se pretende en esta invención, se contempla que dos tintas A y B tienen diferente color y densidad si se obtiene un CIE $\Delta E_{2000} > 5,0$ para el observador y fuente luminosa dados, es decir, no se requiere regulación espectral. Si las diferencias de color CIE ΔE_{2000} entre la tinta A y la tinta B fueran mayores de 5,0, típicamente se requiere una nueva caracterización de los sistemas de impresión por inyección de tinta en términos de gestión de color, mientras que las diferencias menores de 2,0 se pueden compensar mediante una nueva linealización sólo de la impresora. En este sentido, se contemplan dos tintas A y B que tienen una diferencia de color emparejada CIE ΔE_{2000} menor o igual a 2,0 como que tienen el mismo color y densidad.

Para las aplicaciones de impresión más demandadas, se requiere una diferencia de color CIE ΔE_{2000} menor o igual a 1,5 para el mismo color y densidad. En un enfoque colorimétrico todavía más restrictivo, se produce el mismo color y densidad si la diferencia de color CIE ΔE_{2000} es menor o igual a 1,0.

Referencias:

ASTM D2244-02 Practica Convencional para el Cálculo de Tolerancias de Color y Diferencias de Color de Coordenadas de Color medidas instrumentalmente.

ASTM E179-96 (2003) Guía Convencional para la Selección de Condiciones Geométricas para la Medición de las Propiedades de Reflexión y Transmisión de Materiales.

ASTM E308-01 Practica Convencional para Calcular los Colores de los Objetos Usando el sistema CIE

ES 2 334 256 T3

Impresora de inyección de tinta & sistemas de suministro de tinta

Las impresoras de tinta industriales comprenden generalmente un sistema de suministro de tinta para abastecer tinta a un cabezal de impresión de inyección de tinta. Los cabezales de impresión de inyección producen gotas continuamente o según demanda. “Continuamente” se refiere a que se crea un flujo continuo de gotas de tinta, por ejemplo, presurizando el suministro de tinta. “Según demanda” difiere de “continuo” en que las gotas de tinta se eyectan sólo desde un cabezal de impresión por manipulación de un proceso físico para sobrepasar momentáneamente las fuerzas de tensión superficial que mantienen la tinta en el cabezal de impresión. La tinta se mantiene en una boquilla, formando un menisco. La tinta permanece en posición a no ser que otra fuerza sobrepase las fuerzas de tensión superficial que son inherentes en el líquido. La práctica más común es aumentar repentinamente la presión sobre la tinta, eyectando la misma desde la boquilla. Una categoría de cabezales de impresión de inyección de tinta de goteo según demanda usa el fenómeno físico de la electroestricción, un cambio en la dimensión del transductor en respuesta a un campo eléctrico aplicado. La electroestricción es más fuerte en materiales piezoeléctricos y, por lo tanto, estos cabezales de impresión se referencian como cabezales de impresión piezoeléctricos. El cambio dimensional tan pequeño del material piezoeléctrico se utiliza sobre una amplia área para generar un cambio de volumen que es lo suficientemente grande para exprimir hacia fuera una gota de tinta de una cámara pequeña. Un cabezal piezoeléctrico de impresión incluye una multitud de cámaras de tinta, dispuestas en una matriz, cada una de las cuales tiene una boquilla individual y un porcentaje de área de pared transformable para crear los cambios de volumen requeridos para eyectar una gota de tinta desde la boquilla, de acuerdo con los principios de electroestricción.

En una realización preferida, la impresora de inyección de tinta es un sistema de impresión de inyección de tinta de goteo según demanda que tiene cabezales de impresión piezoeléctricos para enviar pequeñas gotas de una mezcla de tinta de color seleccionable a un receptor de tinta.

La tinta de inyección se suministra a las cámaras de eyección de tinta desde un cabezal de impresión mediante un sistema de suministro de tinta que acondiciona primero la tinta para obtener un funcionamiento suave del cabezal de impresión de inyección de tinta. El acondicionamiento incluye, por ejemplo, desgasificar la tinta y controlar la presión de retroceso en la boquilla.

Se sabe que la presencia de burbujas de aire en la cámara de tinta de un cabezal de impresión piezoeléctrico provoca frecuentemente el fallo operativo del cabezal de impresión. Si está presente aire en la cámara de tinta, los cambios de presión deseados producidos de la deformación piezoeléctrica de parte de las paredes de la cámara de tinta se absorberán por el aire, permitiendo que la presión de tinta no se vea afectada. La fuerza de tensión superficial de la tinta en la boquilla mantiene el menisco y no se eyectan gotas de la cámara de tinta. A las frecuencias a las que trabajan los transductores piezoeléctricos en el cabezal de impresión piezoeléctrico, es decir, en el intervalo de kHz a MHz, no sólo las burbujas de aire sino también el aire disuelto en la tinta pueden provocar un fallo de funcionamiento como se ha descrito anteriormente. En la técnica anterior, se han descrito conceptos para evitar burbujas de aire en la cámara de tinta creando una trampa de aire aguas arriba de la cámara de tinta, es decir, antes de la entrada de la tinta en la cámara de tinta. Se han propuesto soluciones en los documentos EP 714779 A (CANON) y US 4929963 (HP) en forma de tampones de aire o separadores de gas que permiten elevar y evacuar las burbujas de aire de la tinta en un tanque intermedio antes de que la tinta se suministre al cabezal de impresión.

Un segundo punto de atención en sistemas de suministro de tinta es la presión en la boquilla, que es crítica para un cabezal de impresión bien afinado y que funcione bien. Los cabezales de impresión de inyección de tinta funcionan de la mejor forma a una presión de boquilla ligeramente negativa o presión de retroceso. En la práctica esto se consigue a menudo manteniendo una diferencia de altura entre la superficie libre de tinta en un tanque de suministro de tinta ventilado y el menisco en la boquilla. Es decir, la superficie libre de tinta en el tanque de suministro ventilado se mantiene gravimétricamente unos cuantos centímetros por debajo del nivel del menisco en la boquilla. Esta diferencia de altura establece una diferencia de presión hidrostática para controlar la presión de retroceso en la boquilla. En las configuraciones recíprocas del cabezal de impresión, el tanque de suministro de tinta se localiza fuera del eje, es decir, no se examina, porque de otra manera la posición más baja del tanque de suministro de tinta frente al cabezal de impresión interferiría con la trayectoria de transporte del medio de impresión. El tubo flexible se usa para conectar el tanque de suministro de tinta fuera del eje con el cabezal de impresión en el eje, como se describe, por ejemplo, en el documento US 4929963 (HP). Durante la aceleración y desaceleración del cabezal de impresión, se crean ondas de presión en los tubos que pueden distorsionar significativamente el equilibrio de presión en el menisco y pueden llevar al drenaje de la boquilla en el caso de una disminución en la presión negativa o rotura del menisco en el caso de un aumento en la presión negativa y entrada de aire en el canal de tinta. Se han propuesto muchos planteamientos para controlar la presión de retroceso en aplicaciones recíprocas del cabezal de impresión. Un mecanismo de regulación de presión de retroceso en forma de tampones de presión o amortiguadores montados junto con el cabezal de impresión sobre el carro oscilante se describen en los documentos EP 1120257 A (SEIKO EPSON) y US 6.485.137 (APRION DIGITAL) para aceleraciones y desaceleraciones del carro por encima de 1G el tiempo de respuesta de esas de estos dispositivos es insuficiente. En el documento EP 1142713 A (SEIKO EPSON) se usa un subtanque ventilado. El subtanque sirve como un reservorio local de tinta cerca del cabezal de impresión y se está llenado intermitentemente desde un tanque principal localizado fuera del eje. La solución proporciona un mejor control de la presión de retroceso de la boquilla manteniendo una diferencia de presión hidrostática local entre la superficie libre de tinta del subtanque ventilado y el menisco.

ES 2 334 256 T3

Medios para mezclar la tinta

No hay limitaciones reales para seleccionar los medios para mezclar las tintas mientras que los mismos estén fabricados de materiales compatibles con las tintas, por ejemplo, materiales resistentes a disolventes cuando se tienen que mezclar las tintas de inyección de disolvente.

Las tintas se pueden mezclar en varios lugares de la impresora de inyección de tinta, por ejemplo, directamente en la primera conexión de las tintas de inyección a la impresora de inyección de tinta, cerca de los cabezales de impresión de inyección de tinta o incluso dentro de los cabezales de impresión. Cuanto menor sea la distancia entre el lugar de la mezcla de tinta y las boquillas del cabezal de impresión, menos tinta se derrama para adaptar un nuevo receptor de tinta para imprimir sobre el mismo.

En una realización preferida, los medios de mezcla de tinta tienen un diseño compacto de manera que es posible incorporar los mismos en un carro que comprende un conjunto de cabezales de impresión que se mueve hacia atrás y hacia delante a lo largo de la dirección de exploración rápida.

Preferiblemente, un medio de mezcla de tinta se selecciona de manera que no introduce burbujas de aire en la mezcla de tinta.

Aunque no se requiere para obtener una calidad de imagen consistente en gama de colores, preferiblemente, se selecciona un medio de mezcla de tinta en el que las tintas se mezclan de modo bastante preciso.

Para algunas tintas de inyección, tales como tintas basadas en tintes, los medios de mezcla de tinta pueden consistir simplemente en conductos que se juntan en un conducto que produce varios giros pronunciados o giros en forma de V para mezclar las tintas.

Los medios de mezcla de tinta más complejos pueden incluir bombas, válvulas, cámaras de mezcla, etc.

Si es necesario, la mezcla de tinta se puede realizar con refrigeración para evitar la formación de calor. Para tintas de inyección curables por radiación, la mezcla de tinta se realiza tanto como sea posible en condiciones de luz en las que la radiación actínica se ha excluido sustancialmente.

En una realización, las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color se suministran a un cabezal de impresión de inyección de tinta mediante un conducto en el que la mezcla de tinta se prepara *in-situ* en el conducto. Un controlador de flujo se adapta para medir selectivamente la tinta de las dos o más fuentes de tinta de inyección de color en el conducto entre la fuente de tinta de inyección de un color y las cámaras de eyección del cabezal de impresión. Los sistemas de suministro de tinta de acuerdo con esta realización se ejemplifican mediante la Figura 1 y la Figura 2.

En otra realización, el sistema de suministro de tinta comprende una cámara de mezcla de tinta en la que dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color se mezclan primero en una cantidad controlada antes de enviar esta mezcla de tinta al cabezal de impresión. Un sistema de suministro de tinta de acuerdo con esta realización se ejemplifica mediante la Figura 3.

Las dos realizaciones previas se pueden combinar también para proporcionar un sistema de suministro de tinta en el que al menos tres tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color se mezclan en una cantidad controlada parcialmente en una cámara de mezcla de tinta y parcialmente *in-situ* en un conducto entre la cámara de mezcla de tinta y el cabezal de impresión. Un sistema de suministro de tinta de acuerdo con esta realización se ejemplifica mediante la Figura 4.

En otra realización, la mezcla en una cantidad controlada de dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color se produce dentro del cabezal de impresión. Un sistema de suministro de tinta de acuerdo con esta realización se ejemplifica mediante la Figura 5.

Aunque es posible localizar el sistema de mezcla de tinta (o parte del mismo) dentro del cabezal de impresión, el sistema de mezcla de tinta se separa preferiblemente del cabezal de impresión. Esto permite la conexión del sistema de suministro de tinta a un amplio intervalo de cabezales de impresión e impresoras de inyección de tinta ya disponibles en el mercado y por tanto no aumenta la complejidad y el coste de desarrollo de los cabezales de impresión. Además, el mantenimiento es mucho más fácil en un sistema de mezcla de tinta no localizado dentro del cabezal de impresión en el que, por ejemplo, se produciría la floculación de las tintas.

Debería estar claro que para un conjunto de tinta, un medio de mezcla está preferiblemente presente para cada color, para lo cual hay dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color en el conjunto de tinta de inyección.

Medios de cálculo

En una realización preferida, el sistema de suministro de tinta se conecta a un ordenador para controlar el proceso de mezcla de tinta. Esto puede incluir la abertura y cierre de válvulas, el control del flujo mediante bombas, la velocidad de rotación de un agitador y otros ajustes mecánicos, para obtener la mezcla de tinta deseada. Sin embargo, el ordenador se usa también preferiblemente para almacenar y recuperar datos de mezclas de tinta usados en receptores de tinta específicos. Esto permite una regulación rápida de la impresora de inyección de tinta a un receptor de tinta específico que ya se había sobreimpreso con el mismo conjunto de tinta de inyección en el pasado.

En otra realización, el ordenador se puede usar para producir un patrón de ensayo de diferentes mezclas de tintas sobre un receptor de tinta no usado previamente que después de la exploración del patrón impreso permite seleccionar la mezcla de tinta que presenta las propiedades deseadas de calidad de imagen, adhesión, ...etc. El empleo de este método cada vez que se usa un nuevo sustrato como receptor de tinta da como resultado una biblioteca digital de datos de mezcla de tintas para receptores de tinta específicos. Estos datos de mezcla de tintas incluyen la relación de las tintas de inyección y su relación con la calidad de imagen y propiedades físicas. El uso de una biblioteca, más preferiblemente una biblioteca digital, conduce a una productividad mejorada.

Para varias propiedades características, es posible automatizar la evaluación del patrón de ensayo de las diferentes mezclas de tintas incluyendo, aguas abajo de la impresora, medios capaces de medir o validar el ancho de línea, rectitud del borde, moteado, densidad de impresión, brillo y/o intensidad de color.

Receptores de tinta de inyección

El receptor de tinta adecuado para el método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención no está restringido a ningún tipo específico y puede ser transparente, translúcido u opaco. El receptor de tinta puede ser coloreado o metalizado. Puede ser un sustrato temporal, por ejemplo, para transferir una imagen a otro sustrato después de la impresión. Las aplicaciones, tales como la impresión 3D y la impresión directa sobre puertas de madera, paneles y cerámicos también se incluye en el alcance de la invención.

Las tintas acuosas se imprimen generalmente sobre receptores de absorción de tinta. Las tintas de inyección basadas en disolventes y tintas curables por radiación se pueden imprimir también sobre receptores de tinta sustancialmente no absorbentes para una solución acuosa. Por ejemplo, el papel convencional es un receptor de tinta absorbente. Por otro lado, un papel recubierto de resina, por ejemplo, papel recubierto de polietileno o papel recubierto de polipropileno, es normalmente sustancialmente no absorbente.

El receptor de tinta puede comprender un soporte con al menos una capa de recepción de tinta. La capa de recepción de tinta puede consistir simplemente en una sola capa o, como alternativa, puede estar compuesta de dos, tres o más capas. La capa de recepción de tinta puede contener uno o más aglutinantes poliméricos y opcionalmente cargas. La capa de recepción de tinta y un capa opcional auxiliar, tal como una capa de refuerzo para propósitos de anti-rizado y/o adhesivos, puede contener adicionalmente ingredientes convencionales bien conocidos, tales como tensioactivos que sirven de adyuvantes de recubrimiento, agentes de reticulación, plastificantes, sustancias catiónicas que actúan como mordiente, estabilizadores lumínicos, reguladores de pH, agentes antiestáticos, biocidas, lubricantes, agentes de blanqueo y agentes de mateado.

La capa de recepción de tinta y la capa(s) opcionales auxiliares pueden estar reticuladas en un cierto grado para proporcionar los comportamientos deseados de este tipo como características de resistencia al agua y no bloqueantes. El reticulación es también útil para proporcionar resistencia a la abrasión y resistencia a la formación de impresiones digitales sobre el elemento como resultado del manejo.

Los soportes adecuados para las capas de recepción de tinta son también receptores de tinta adecuados para tintas de inyección basadas en disolventes o tintas curables por radiación e incluyen sustratos poliméricos tales como propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poliésteres tales como polietilentereftalato (PET) y polietilennaftalato (PEN); poliestireno orientado (OPS); nylon orientado (ONy); polipropileno (PP), polipropileno orientado (OPP); cloruro de polivinilo (PVC) y diversas poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliolefinas, poli(vinilacetales), poliéteres y polisulfonamidas, poliésteres opacos blancos y mezclas de extrusión de polietilentereftalato y polipropileno. También se pueden usar resinas acrílicas, resinas fenólicas, vidrio y metales como un receptor de tinta. Otros materiales de recepción de tinta adecuados se pueden encontrar en *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Editado por SCHRADER, Malcolm E., *et. al.* Nueva York: Plenum Press, 1992, ISBN 0306439859.

El receptor de tinta puede incorporar también partículas minerales tales como cargas, tales como, por ejemplo, PET que contiene CaCO₃, PET que contiene TiO₂, PET amorfo (APET) y PET glicolizado (PETG).

El receptor de tinta se puede proporcionar con una capa de refuerzo autoadhesiva. Los ejemplos de receptores de tinta autoadhesivos de PVC incluyen vinilos MPITM de AVERY-DENNISON, vinilos DigitalTM de METAMARK, vinilos digitales blancos Multi-fixTM de MULTI-FIX y vinilos GrafiprintTM de GRAFITYP.

Los sustratos de película de poliéster y especialmente polietilentereftalato se prefieren para ciertas aplicaciones, particularmente los tipos con estabilidad dimensional excelente. Cuando un poliéster de este tipo se usa como el recep-

ES 2 334 256 T3

tor de tinta, puede emplearse una capa sub-base para mejorar la unión al sustrato de la capa de tinta inyectada, si esto constituye junto con el sustrato no sustituido un receptor de tinta sustancialmente no absorbente. Las capas sub-base útiles para este propósito se conocen bien en la técnica fotográfica e incluyen, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilideno tales como cloruro de vinilideno/acrilonitrilo/terpolímeros de ácido acrílico o cloruro de vinilideno/acrilato de metilo/terpolímeros de ácido itacónico. Los estabilizadores, aditivos de nivelación, agentes de mateado, agentes de regulación de las propiedades físicas de la película tales como ceras, se pueden añadir también a la capa sub-base según se requiera.

El receptor de tinta se puede producir también de un material inorgánico, tal como un óxido metálico o un metal (por ejemplo, aluminio y acero).

Otros receptores de tinta adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en cartulina, madera, cartulinas compuestas, plástico recubierto, lona, productos textiles, vidrios, productos de fibra vegetal, cuero, materiales magnéticos y cerámicos.

Conjuntos de tinta de inyección

El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención comprende dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que comprende diferentes componentes sólidos y/o líquidos.

En una realización preferida, las dos o más tintas de inyección de color pigmentadas contienen los mismos colorantes. Preferiblemente, la cantidad de cada colorante en una primera tinta de dos o más de dichas tintas de inyección de color no difiere en más del 10% en peso, más preferiblemente no más del 5% en peso y aún más preferiblemente no más del 2% en peso todos basados en el peso total del colorante en la primera tinta, con la cantidad del colorante en una segunda tinta de inyección de dichas dos o más tintas de inyección de color pigmentadas. Más preferiblemente, los pigmentos de color están presentes en la misma cantidad en cada una de dichas dos o más tintas de inyección de color pigmentadas.

En una realización, las dos o más tintas de inyección de color contienen una cantidad diferente de tensioactivo y/o diferentes tipos de tensioactivo.

En una realización preferida, las dos o más tintas de inyección de color pigmentadas son tintas de inyección basadas en disolventes.

En otra realización preferida, las dos o más tintas de inyección de color pigmentadas son tintas de inyección curables por radiación.

En una realización preferida adicional de tintas de inyección curables por radiación, un fotoiniciador está presente en al menos una de dichas dos o más tintas de inyección de color curables por radiación y ausente en al menos otra tinta de inyección de color de dichas dos o más tintas curables por radiación. En una realización preferida adicional, un co-iniciador o sinergista de la polimerización está presente en al menos uno de las dos o más tintas de inyección de color que no comprenden el fotoiniciador. En otra realización adicional preferida, un inhibidor está presente en al menos uno de dos o más de dichas tintas de inyección de color que comprenden el fotoiniciador.

En otra realización, el conjunto de tinta de inyección puede comprender adicionalmente dos o más tintas de inyección incoloras que comprenden diferentes componentes sólidos y/o líquidos. Estas tintas de inyección incoloras se pueden usar para reducir o aumentar el brillo de la imagen, por ejemplo, con una capa de recubrimiento superficial. Una capa de recubrimiento superficial se puede aplicar también para aumentar la durabilidad o la resistencia al disolvente de la imagen o para reducir la cantidad de extraíbles en el caso de la impresión en materiales de envasado de alimentos.

El conjunto de tinta de inyección en la impresora de inyección de tinta puede incluir las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color en un volumen diferente. Algunas veces se puede consumir una tinta mucho más rápido que otra, por ejemplo, porque la otra tinta se afina hacia una buena adhesión sobre sustratos usados menos frecuentemente. Establecido el periodo de validez limitado se puede reducir, especialmente para tintas curables por radiación, el gasto de tinta y los costes asignados para ello.

Tintas de inyección

Las tintas de inyección en un conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención son preferiblemente tintas de inyección no acuosas. En una tinta de inyección no acuosa, los componentes están presentes en un medio de dispersión que es un líquido no acuoso a la temperatura de inyección.

La expresión "líquido no acuoso" se refiere a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces una pequeña cantidad, generalmente menor del 5% en peso de agua basada en el peso total de la tinta, puede estar presente. Esta agua no se añadió intencionadamente pero entró en la formulación mediante otros componentes como una contaminación, tal como, por ejemplo, disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua mayores del 5% en

ES 2 334 256 T3

peso tienden a hacer inestables a las tintas de inyección no acuosas, preferiblemente el contenido de agua es menor del 1% en peso basado en el peso total del medio de dispersión y más preferiblemente no está presente absolutamente nada de agua.

5 Las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención contienen un pigmento como colorante. Si el colorante no es un pigmento autodispersable, las tintas de inyección contienen también preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico.

10 Las tintas de inyección de un conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención pueden contener también adicionalmente al menos un tensioactivo.

15 Las tintas de inyección de un conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla, debido a su habilidad para reducir la velocidad de vaporización de la tinta.

Las tintas de inyección de color pigmentadas de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos un sinergista de dispersión. Se puede usar una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar adicionalmente la estabilidad de la dispersión.

20 Las tintas de inyección de un conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención son preferiblemente una tinta de inyección seleccionada del grupo que consiste en un disolvente de base orgánica, una tinta de inyección basada en aceite y curable. La tinta de inyección curable es preferiblemente curable por radiación.

25 La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente menor de 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹. La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menor de 15 mPa.s y aún más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹ y una temperatura de inyección entre 10 y 70°C.

30 La tinta de inyección curable puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que poseen diferentes grados de funcionalidad. Se puede usar una mezcla incluyendo combinaciones de mono-, di-, tri- y/o monómeros de funcionalidad más alta, oligómeros o prepolímeros. Un catalizador llamado iniciador por iniciar la reacción de polimerización se puede incluir en la tinta de inyección curable. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para usar en la dispersión de pigmento curable puede ser un Iniciador Norrish Tipo I, un Iniciador Norrish Tipo II o un generador foto-ácido.

40 Las tintas de inyección curables de un conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención pueden contener también adicionalmente al menos un inhibidor.

45 Un conjunto de tinta de inyección CMYK se puede extender también con una o más tintas extra tales como rojo, verde, azul y naranja para ampliar adicionalmente la gama de colores de la imagen. El conjunto de tinta CMYK se puede extender también mediante la combinación de tintas de densidad total y densidad ligera de las tintas de color y/o tintas negras para mejorar la calidad de imagen mediante una granulación reducida.

Colorantes

50 Las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención contienen al menos un colorante. Los colorantes usados en las tintas de inyección son pigmentos y se pueden combinar con tintes. Se pueden usar pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

Las dos o más tintas de inyección curables por radiación o tintas de inyección basadas en disolventes contienen preferiblemente pigmentos como colorantes.

55 Los pigmentos en las tintas de inyección pueden ser negros, blancos, cian, magenta, amarillos, rojos, naranjas, violetas, azules, verdes, marrones, mezclas de los mismos y similares.

El pigmento de color puede elegirse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.* Industrial Organic Pigments, Production, Properties, The Applications. 3ª edición. Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

60 Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Amarillo I.C. 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180, 185 y 213.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Amarillo I.C. 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

65 Los pigmentos amarillos más preferidos son Pigmento Amarillo I.C. 120, 139, 150 155 y 213.

ES 2 334 256 T3

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Rojo I.C. 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81: 3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169,170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264,270 y 272. Para fabricar laminados decorativos, los más preferidos son Pigmento Rojo I.C. 254 y Pigmento Rojo I.C. 266, para otras aplicaciones de inyección, los pigmentos más preferidos son Pigmento Rojo I.C. 122 y Pigmento Violeta I.C. 19.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Violeta I.C. 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Azul I.C. 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y (unido) pigmentos de ftalocianina de aluminio.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Naranja I.C. 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Verde I.C. 7 y 36.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Marrón I.C. 6 y 7.

Los pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los pigmentos anteriores particularmente preferidos. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia Magenta RT-355-D de Ciba Specialty Chemicals.

El negro de humo se prefiere como un pigmento para la tinta de inyección negra. Los materiales de pigmento negro adecuados incluyen negro de humo tal como Pigmento Negro 7 (por ejemplo, Carbón Negro MA8[®] de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal[®] 400R, Mogul[®] L, Elftex[®] 320 de CABOT Co. o Carbon Negro FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex[®] 25, Printex[®] 35, Printex[®] 55, Printex[®] 90, Printex[®] 150T de DEGUSSA. Los ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US 5389133 (XEROX).

También es posible hacer mezclas de pigmentos en las dos o más tintas de inyección de color. Para algunas aplicaciones, se prefiere una tinta de inyección negra neutra y se puede obtener, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación de la inyección puede requerir también uno o más colores de aplicación puntual, por ejemplo, para impresión por inyección de tinta de envases o impresión por inyección de tinta textil. El plateado y el dorado son a menudo colores deseados para la impresión de inyección de carteles y escaparates de puntos de venta.

También pueden estar presentes pigmentos no orgánicos en las dos o más tintas de inyección de color. Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Metálico I.C. 1, 2 y 3. Los ejemplos ilustrativos de pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, óxido de hierro rojo (III), cadmio rojo, azul ultramarino, azul prusiano, óxido de cromo verde, cobalto verde, ámbar, titanio negro y negro de hierro sintético.

Generalmente, los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión mediante agentes de dispersión, tales como dispersantes poliméricos o tensioactivos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos se puede modificar para obtener los llamados pigmentos “auto-dispersables” o “auto-dispersantes”, es decir, pigmentos que se pueden dispersar en el medio de dispersión sin dispersantes.

Las partículas de pigmento en la tinta de inyección deberían ser lo suficientemente pequeñas para permitir el flujo libre de la tinta a través del dispositivo de impresión de inyección, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable usar partículas pequeñas para una potencia de color máxima y para reducir la sedimentación.

La media numérica del tamaño de partícula de pigmento está preferiblemente entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente entre 0,080 y 0,200 μm . Más preferiblemente, la media numérica del tamaño de partícula del pigmento no es mayor de 0,150 μm . Sin embargo, la media numérica del tamaño de partícula para tintas de inyección blancas que comprenden, por ejemplo, un pigmento de dióxido de titanio, está preferiblemente entre 0,100 y 0,300 μm .

El pigmento se usa preferiblemente en la dispersión de pigmento usada para preparar las tintas de inyección en una cantidad del 10 al 40% en peso, preferiblemente del 15 al 30% en peso basado en el peso total de la dispersión de pigmento. En la tinta de inyección el pigmento se usa preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección.

Los tintes adecuados para las dos o más tintas de inyección de color en el conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos y tintes reactivos.

Los colorantes directos adecuados para las dos o más tintas de inyección de color incluyen:

Amarillo Directo I.C. 1,4, 8, 11, 12,24,26,27,28,33,39,44,50,58,85,86, 100, 110, 120, 132, 142, y 144.

Rojo Directo I.C. 1, 2, 4, 9, 11, 134, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 47, 48, 51, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 89, 90, 94, 95, 99, 220, 224, 227 y 343.

ES 2 334 256 T3

Azul Directo I.C. 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236, y 237.

Negro Directo I.C. 2, 3, 7, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 108, 112, 117, 154 y 195.

Los tintes ácidos adecuados para las dos o más tintas de inyección de color incluyen:

Amarillo Ácido I.C. 2, 3, 7, 17, 19, 23, 25, 20, 38, 42, 49, 59, 61, 72, y 99

Naranja Ácido I.C. 56 y 64.

Rojo Ácido I.C. 1,8, 14, 18,26,32,37,42,52,57,72,74,80,87, 115, 119, 131, 133, 134, 143, 154, 186,249,254, y 256.

Violeta Ácido I.C. 11, 34, y 75.

Azul Ácido I.C. 1,7, 9, 29, 87, 126, 138, 171, 175, 183, 234, 236, y 249

Verde Ácido I.C. 9, 12, 19, 27, y 41.

Negro Ácido I.C. 1,2, 7, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 94, 107, 109, 110, 119, 131, y 155.

Los tintes reactivos adecuados para las dos o más tintas de inyección de color incluyen:

Amarillo Reactivo I.C. 1, 2, 3, 14, 15, 17, 37, 42, 76, 95, 168, y 175

Rojo Reactivo I.C. 2, 6, 11, 21, 22, 23, 24, 33, 45, 111, 112, 114, 180, 218, 226, 228, y 235

Azul Reactivo I.C. 7, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 38, 49, 72, 77, 176, 203, 220, 230, y 235

Naranja Reactivo I.C. 5, 12, 13, 35, y 95

Marrón Reactivo I.C. 7, 11, 33, 37, y 46

Verde Reactivo I.C. 8 y 19

Violeta Reactivo I.C. 2, 4, 6, 8, 21, 22, y 25

Negro Reactivo I.C. 5, 8, 31, y 39

Los tintes básicos adecuados para las dos o más tintas de inyección de color incluyen:

Amarillo Básico I.C. 11, 14, 21, y 32

Rojo Básico I.C. 1, 2, 9, 12, y 13

Violeta Básico I.C. 3, 7, y 14

Azul Básico I.C. 3, 9, 24, y 25

Si la tinta de inyección de color contiene agua, los colorantes pueden manifestar sólo el color ideal en un intervalo de valor de pH adecuado. Por lo tanto, preferiblemente la tinta de inyección comprende adicionalmente un regulador de pH.

Los reguladores de pH adecuados incluyen NaOH, KOH, NET_3 , NH_3 , HCl, HNO_3 , H_2SO_4 y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH son NaOH y H_2SO_4 .

Los colorantes se usan en las dos o más tintas de inyección de color en una cantidad del 0,1 al 30% en peso, preferiblemente del 1 al 20% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección.

En una realización específica el colorante es un colorante fluorescente usado para introducir elementos de seguridad. Los ejemplos adecuados de un colorante fluorescente incluyen calidades de Tinopal™ tales como Tinopal™

ES 2 334 256 T3

SFD, calidades de Uvitex™ tales como Uvitex™ NFW y Uvitex™ OB, todos disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS; calidades Leukophor™ de CLARIANT y calidades Blancophor™ tales como Blancophor™ REU y Blancophor™ BSU de BAYER.

5 *Dispersantes*

Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen de la naturaleza de los monómeros y su distribución en el polímero. Los dispersantes co-poliméricos adecuados tienen las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados en gradiente (ahusado) (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- copolímeros en 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 injertados (copolímeros injertados que consisten en un esqueleto de refuerzo polimérico con cadenas laterales unidas al esqueleto de refuerzo) y
- formas mixtas de estos polímeros, por ejemplo, copolímeros de gradiente en bloque.

Los dispersantes poliméricos pueden tener distinta arquitectura de polímero incluyendo lineal, combinada/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de polímeros se da en ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 1-18.

Los polímeros combinados/ramificados tienen ramificaciones laterales de moléculas de monómero enlazadas que sobresalen de diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena principal del polímero (al menos 3 puntos de ramificación).

Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales similares o diferentes están unidos juntos a un solo núcleo.

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. En dendrímeros, con estructuras bien definidas mono-dispersas, se usan todos los puntos de ramificación (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que llevan a una ramificación adicional con crecimiento de polímero (proceso de polimerización de una etapa).

Los dispersantes poliméricos adecuados se pueden preparar mediante polimerizaciones del tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen los descritos por ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 39-606.

Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización controlada por radicales incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible;
 - ATRP: polimerización por transferencia de radicales atómicos
 - MADIX: proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, usando un xantato de transferencia activo;
 - Transferencia catalítica de cadena (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
 - Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO);
- Otros métodos de polimerización controlada adecuados incluyen:
- GTP: polimerización por transferencia de grupo;

ES 2 334 256 T3

- Polimerizaciones catiónicas en vivo (abertura de anillo);
- Polimerización aniónica de inserción por coordinación con apertura de anillo; y
- Polimerización aniónica en vivo (abertura de anillo).

Transferencia reversible por adición-fragmentación (RAFT): la polimerización controlada se produce mediante transferencia de cadena rápida entre radicales de polímero crecientes y cadenas de polímero latentes. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con geometría polimérica diferente se da en QUINN J.F.*et al.*, Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.40, 2956-2966, 2002.

Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP que se usa para la síntesis del bloque de copolímeros AB se describe por SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water pigment dispersants and emulsion stabilisers, Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. págs. 511-518.

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., *et al.* Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe por BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science. 1999, vol. 143, N° II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados se pueden obtener por policondensación polifuncional como se describe en FLORY.P.J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society. 1952, vol.74, págs. 2718-1723.

Las polimerizaciones catiónicas en vivo se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres de polivinilo como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización aniónica por coordinación con apertura de anillo se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización aniónica en vivo con apertura del anillo se usa, por ejemplo, para la síntesis de macromonómeros de óxidos de polietileno.

La polimerización por radicales libres (FRP) se produce mediante un mecanismo de cadena, que consiste básicamente en cuatro tipos diferentes de reacciones que implican radicales libres: (1) generación de radical a partir de especies no radicalarias (iniciación), (2) adición radicalaria a un alqueno sustituido (propagación), (3) transferencia atómica y reacciones de sustracción atómica (transferencia de cadena y terminación por desproporción), y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones de polímero anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HP) US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).

Los dispersantes co-poliméricos estadísticos adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).

Los dispersantes poliméricos alternantes adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).

Los dispersantes copoliméricos en bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente dispersantes co-poliméricos en bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros en bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros en bloque ABC.

Los dispersantes co-poliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (esqueleto de refuerzo polimérico hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes co-poliméricos de injerto se describen en los documentos US 6652634 (LEXMARK) y US 6521715 (DU FONT)).

Los co-dispersantes poliméricos ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO) y US 6127453 (KODAK).

Los co-dispersantes poliméricos dendríticos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 6518370 (3M), US 6258896 (3M), US 2004102541 (LEXMARK), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).

Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para las tintas de inyección se describen en SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet Technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, no. 15, págs. 1215-1218.

Los monómeros y/o oligómeros que se usan para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/o oligómero encontrado en el Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP *et al.*, Wiley-Interscience, 1999.

ES 2 334 256 T3

Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros producidos de forma natural y los ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como pegamento, gelatina, caseína y albúmina; cauchos producidos de forma natural, tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido algínico y derivados del ácido algínico, tales como alginato de propilenglicol y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxi celulosa; lana y seda y polímeros sintéticos.

Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y cicloalquilos) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfatos sustituidos) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato; derivados alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno y ácido estirensulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencilo (met)acrilamida; maleimidias tales como N-fenil maleimida; derivados de vinilo tales como alcohol vinílico, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; éteres de vinilo tales como vinil-metil éter; ésteres de vinilo de ácido carboxílicos tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo. Los tipos de polímeros de condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, poliimidias, policetonas, poliéster, polisiloxano, fenolformaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, polisulfuro, poliactal o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes co-poliméricos adecuados son copolímero del ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímero del acetato de vinilo/éster acrílico, copolímero del ácido acrílico/éster acrílico, copolímero del estireno/ácido acrílico, copolímero del estireno/ácido metacrílico, copolímero del estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímero del estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímero del estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímero del estireno/ácido maleico, copolímero del estireno/anhídrido maleico, copolímero del vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímero del vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímero del acetato de vinilo/etileno, copolímero del acetato de vinilo/ácido graso/etileno, copolímero del acetato de vinilo/éster maleico, copolímero del acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímero del acetato de vinilo/ácido acrílico.

Los compuestos químicos adecuados de dispersantes co-poliméricos también incluyen:

• copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de poli(etilenimina) con un poliéster terminado en ácido carboxílico (producidos por polimerización por adición) y

• copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:

- un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo, un poliéster;
- un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un isocianato (reticulante); o
- un compuesto con al menos un nitrógeno básico en el anillo y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

Una lista detallada de los dispersantes poliméricos adecuados se describe en MC CUTCHEON, Funcional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129.

Los estabilizadores de pigmento adecuados se describen también en el documento DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), WO 96/12772 (XAAR) y US 5085689 (BASF).

Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar más la estabilidad de la dispersión. Algunas veces se pueden usar también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por tanto una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo también es posible.

El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; también se pueden usar las sales de los dispersantes iónicos.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización GP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y aún más preferiblemente entre 10 y 100,

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio Pm menor de 100.000, más preferiblemente menor de 50.000 y aún más preferiblemente menor de 30.000.

ES 2 334 256 T3

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica GP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y lo más preferiblemente menor de 1,5.

Los ejemplos disponibles en el mercado de dispersantes poliméricos son los siguientes:

- dispersantes DISPERBYK™ disponibles en BYK CHEMIE GMBH;
- dispersantes SOLSPERSE™ disponibles en NOVEON;
- dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
- dispersantes EDAPLAN™ de MUNZING CHEMIE;
- dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL;
- dispersantes GANEX™ de ISP;
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
- dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen dispersantes Solspers™ de NOVEON, Efka™ dispersantes de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y Disperbyk™ dispersantes de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones basadas en disolvente son Solspers™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones basadas en aceite son Solspers™ 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones curables por UV pigmentadas son dispersantes Solspers™ 32000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso basado en el peso del pigmento.

Sinergistas de la dispersión

El sinergista de la dispersión consiste normalmente en una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de la dispersión presenta una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de la dispersión consiste en uno o más protones y/o cationes para compensar la carga de la parte aniónica del sinergista de la dispersión.

El sinergista se añade preferiblemente en una cantidad menor que el dispersante(s) polimérico. La relación de dispersante polimérico /sinergista de la dispersión depende del pigmento y se debe determinar experimentalmente. Típicamente la relación % en peso de dispersante polimérico/% en peso de sinergista de la dispersión se selecciona entre de 2:1 a 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1. Los sinergistas de la dispersión adecuados que están disponibles en el mercado incluyen Solspers™ 5000 y Solspers™ 22000 de NOVEON.

Un pigmento particularmente preferido para la tinta magenta usado en un conjunto de tinta de inyección para fabricar laminados decorativos es un pigmento de dicetopirrol-pirrol. Para obtener una estabilidad y calidad de la dispersión excelente, se usó preferiblemente un sinergista de la dispersión para un pigmento dicetopirrol-pirrol como el que se describe en la Solicitud de Patente Europea pendiente EP05111360.

En la dispersión del Pigmento Azul I.C. 15:3, se prefiere el uso de un sinergista de la dispersión de Cu-ftalocianina sulfonada, por ejemplo, Solspers™ 5000 de NOVEON. Los sinergistas de la dispersión adecuados para las tintas de inyección amarillas incluyen los que se describen en la Solicitud de Patente Europea en trámite EP05111357.

Medios de dispersión

En una realización, el medio de dispersión consiste en disolvente(s) orgánico(s). Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen nitrógeno tales como amidas. Preferiblemente se usan mezclas de uno o más de estos disolventes.

Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol iso-propílico, alcohol n-perofílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol fenilético, alcohol fenilpropílico, alcohol furfúrico, alcohol anísico y alcoholes fluorados.

ES 2 334 256 T3

Los ejemplos de cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, metil n-propil cetona, metil isopropil cetona, metil n-butil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil n-propil cetona, etil isopropil cetona, etil n-butil cetona, etil isobutil cetona, di-n-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexano-
na, metilciclohexano e isoforona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona.

Los ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, fenoxiacetato de etilo, acetato de etil fenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.

Los ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, éter hexílico, éter dietílico, éter dipropílico, tetrahidrofurano y dioxano.

Los ejemplos de glicoles adecuados y poliglicoles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Los ejemplos de glicol adecuados y derivados de poliglicol incluyen éteres tales como mono alquil éteres de alquilenglicol, dialquil éteres de alquilenglicol, monoalquil éteres de polialquilenglicol, dialquil éteres de polialquilenglicol y ésteres de los éteres glicólicos anteriores tales como ésteres acetato y propionato, en el caso de éteres dialquílicos sólo una función éter (dando como resultado una mezcla éter/éster) o las dos funciones éter pueden estar esterificadas (dando como resultado un éster dialquílico).

Los ejemplos de monoalquil éteres de alquilenglicol adecuados incluyen monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, mono propil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, mono hexil éter de etilenglicol, mono 2-etil-hexil éter de etilenglicol, mono fenil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, mono n-propil éter de propilenglicol, mono-n-butil éter de propilenglicol, mono iso-butil éter de propilenglicol, mono t-butil éter de propilenglicol y mono fenil éter de propilenglicol.

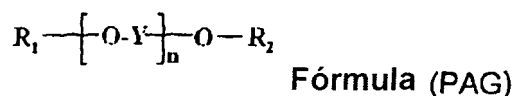
Los ejemplos de dialquil éteres de alquilenglicol adecuados incluyen dimetil éter de etilenglicol, dietil éter de etilenglicol, metil etil éter de etilenglicol, dibutil éter de etilenglicol, dimetil éter de propilenglicol, dietil éter de propilenglicol y dibutil éter de propilenglicol.

Los ejemplos de monoalquil éteres de polialquilenglicol adecuados incluyen monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, mono-n-propil éter de dietilenglicol, mono-n-butil éter de dietilenglicol, monohexil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, monoetil éter de trietileno, monobutil éter de trietilenglicol, monometil éter de dipropileno, monoetil éter de dipropilenglicol, n-propil éter de dipropilenglicol, mono-n-butil éter de dipropilenglicol, mono-t-butil éter de dipropileno, monometil éter de tripropilenglicol, monoetil éter de tripropilenglicol, mono-n-propil éter de tripropilenglicol y mono-n-butil éter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de dialquil éteres de polialquilenol glicol adecuados incluyen dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, metil etil éter de trietilenglicol, metil etil éter de tetraetilenglicol, di-n-propil éter de dietilenglicol, di-isopropil éter de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, dietil éter de dipropilenglicol, di-n-propil éter de dipropileno, di t-butil éter de dipropileno, tripropilenglicol dimetil éter y tripropilenglicol éter dietílico.

Los ejemplos de ésteres glicólicos adecuados incluyen acetato de monometil éter de etilenglicol, acetato de monoetil éter de etilenglicol, acetato de monopropil éter de etilenglicol, acetato de monobutil éter de etilenglicol, acetato de monoetil éter de dietilenglicol, acetato de monobutil éter de dietilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, acetato de monoetil éter de propilenglicol, acetato de monometil éter de dipropilenglicol y propionato de monometil éter de propilenglicol.

Los disolventes preferidos para usar en dispersiones de pigmento y las tintas de inyección son uno o más dialquíleteres de polialquilenglicol representados por la fórmula (PAG)



en la que,

cada uno de R_1 y R_2 se selecciona independientemente entre un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno; en el que

ES 2 334 256 T3

n es un número entero seleccionado de 4 a 20. Preferiblemente una mezcla de dos o más dialquiléteres de polialquilenglicol representados por la fórmula (PAG).

5 Los grupos alquilo R_1 y R_2 de los dialquiléteres de polialquilenglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Lo más preferiblemente, los grupos alquilo R_1 y R_2 son los dos grupos metilo.

En una realización preferida, los dialquiléteres de polialquilenglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) son dialquiléteres de polietilenglicol.

10 En otra realización preferida, una mezcla de 2,3,4 o más dialquiléteres de polialquilenglicol, más preferiblemente dialquiléteres de polietilenglicol están presentes en la dispersión de pigmento o tinta de inyección.

15 Las mezclas adecuadas de dialquiléteres de polialquilenglicol para las dispersiones de pigmento incluyen mezclas de éteres dimetilícos de polietilenglicol que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglycol DME 200TM, Polyglycol DME 250TM y Polyglycol DME 500TM de CLARIANT. Los dialquiléteres de polialquilenglicol que se usan en tintas de inyección no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular promedio entre 200 y 800 y más preferiblemente, no están presentes dialquiléteres de polialquilenglicol con un peso molecular de más de 800. La mezcla de dialquiléteres de polialquilenglicol es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

20 Los disolventes de éter glicólico disponibles en el mercado incluyen disolventes CellosolveTM y disolventes CarbitolTM de UNION CARBIDE, disolventes EktasolveTM de EASTMAN, disolventes DowanolTM de DOW, disolventes OxitollTM, disolventes DioxitollTM, disolventes ProxitollTM, disolventes DiproxitollTM de SHELL CHEMICAL y disolventes ArcosolvTM de LYONDELL.

25 Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces éster y pueden ser de los tipos γ -lactona (estructura de anillo de 5 miembros), δ -lactona (estructura de anillo de 6 miembros) o ϵ -lactona (estructura de anillo de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -hexalactona, γ -heptalactona, γ -octalactona, γ -nonalactona, γ -decalactona, γ -undecalactona, δ -valerolactona, δ -hexalactona, δ -heptalactona, δ -octalactona, δ -nonalactona, δ -decalactona, δ -undecalactona y ϵ -caprolactona.

30 Los ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen nitrógeno incluyen 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, N-octil-2-pirrolidona, N-dodecil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y N,N-dimetildodecanamida.

35 En otra realización, el medio de dispersión comprende líquidos de tipo oleoso, solos o junto con disolvente(s) orgánico(s). Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen nitrógeno tales como amidas, ésteres de ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para medios de dispersión basados en disolvente.

40 La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en los documentos EP 0808347 A (XAAR) especialmente para el uso de alcohol olefílico y EP 1157070 A (MARCONI DATA SYSTEMS) para la combinación de disolvente(s) orgánico(s) oleosos y volátiles.

45 Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites hidrotratados pesados o ligeros, aceites vegetales, aceites blancos, aceites de nafta de petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, silicio y derivados y mezclas de los mismos.

50 Los hidrocarburos se pueden seleccionar de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como n-hexano, isohexano, n-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos cíclicos insaturados tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, ciclododeceno e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía, el término aceite parafínico se usa a menudo. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser parafina de tipo normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites parafínicos. La expresión "parafina líquida" se usa a menudo para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica que se obtiene refinando minuciosamente una fracción oleosa lubricante relativamente volátil mediante un lavado con ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). Los hidrocarburos adecuados se describen también como destilados del petróleo desaromatizados.

65 Los ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógenos incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y fluorocarboyoduros.

ES 2 334 256 T3

Los ejemplos adecuados de aceites de silicio incluyen dialquil polisiloxano (por ejemplo, hexametil disiloxano, tetrametil disiloxano, octametil trisiloxano, hexametil trisiloxano, heptametil trisiloxano, decametil tetrasiloxano, trifluoropropil heptametil trisiloxano, dietil tetrametil disiloxano), dialquil polisiloxano cíclico (por ejemplo, hexametil ciclotrisiloxano, octametil ciclotetrasiloxano, tetrametil ciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametil ciclotetrasiloxano) y aceite de metilfenil silicio.

El aceite blanco es una expresión usada para aceites minerales blancos, que son aceites minerales altamente refinados que consisten en hidrocarburos alifáticos y alicíclicos saturados no polares. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros y no cambian de color con el tiempo.

Los aceites vegetales incluyen aceites semi-secantes tales como aceite de semilla de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de semilla de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites no secantes como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de tsubaki y aceites secantes tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, en los que estos aceites vegetales se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites no secantes y aceites semi-secantes.

Los aceites disponibles en el mercado adecuados incluyen los tipos de hidrocarburos alifáticos tales como el tipo Isopar™ (isoparafinas) y tipo Varsol/Nafta de EXXON CHEMICAL, el tipo Soltrol™ e hidrocarburos de CHVRON PHILLIPS CHEMICAL y el tipo ShellSol™ de SHELL CHEMICALS.

Las parafinas normales adecuadas disponibles en el mercado incluyen el tipo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los hidrocarburos nafténicos adecuados disponibles en el mercado incluyen el tipo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los destilados de petróleo desaromatizados adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos Exxsol™ D de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los compuestos fluorosustituídos adecuados disponibles en el mercado incluyen compuestos fluorocarbonados de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.

Los aceites de silicio adecuados disponibles en el mercado incluyen los del tipo fluidos de silicio de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

Los aceites blancos adecuados disponibles en el mercado incluyen aceites blancos Witco™ de CROMPTON CORPORATION.

Si la dispersión de pigmento no acuosa es una dispersión de pigmento curable, el medio de dispersión comprende uno o más monómeros y/o oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido del disolvente orgánico debería ser menor del 20% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección. En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la difusión de la tinta de inyección sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de inyección no contiene agua.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves, ésteres de ácidos grasos superiores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol, t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También se pueden usar glicol, éteres glicólicos, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida.

En el caso de una tinta de inyección curable, el medio de dispersión consiste preferiblemente en monómeros y/o oligómeros.

Monómeros y oligómeros

Se puede usar cualquier monómero u oligómero como compuesto curable para la tinta de inyección curable. También se puede usar una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y se puede usar una mezcla que incluya combinaciones de mono-, di-, tri- y monómeros de mayor funcionalidad, oligómeros y/o prepolímeros. La viscosidad de la tinta de inyección se puede ajustar variando la relación entre los monómeros y oligómeros.

Se puede emplear cualquier método de polimerización por radicales convencional, un sistema de fotocurado usando un generador foto-ácido o fotobásico o copolimerización alternante fotoinducida. En general, se prefieren la polimerización por radicales y la polimerización catiónica y también se pueden emplear la copolimerización alternante por fotoinducción que no necesita iniciador. Además, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

ES 2 334 256 T3

La polimerización catiónica tiene una mayor eficacia debido a la ausencia de inhibición de la polimerización por oxígeno, Sin embargo es costosa y lenta, especialmente en condiciones de alta humedad relativa. Si se usa la polimerización catiónica, se prefiere usar un compuesto epoxi junto con un compuesto oxetano para aumentar la velocidad de polimerización. La polimerización por radicales es el proceso de polimerización preferido.

5 Puede emplearse cualquier compuesto polimerizable conocido comúnmente en la técnica. Particularmente preferidos para usar como compuesto curable por radiación en la tinta de inyección curable por radiación son los monómeros monofuncionales y/o polifuncionales, oligómeros o prepolímeros de acrilato, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilestilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de pero-

10 xietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de iso-bornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter de vinilo, etoxi(met) acrilato de éter de vinilo, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxietilftálico, acrilato de lactona modificado flexible y acrilato de t-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de dimetiltriciclodecano, aducto diacrilato de bisfenol A EO (óxido de etileno), aducto de diacrilato de bisfenol A PO (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentil glicol, diacrilato

15 propoxilado de neopentil glicol, diacrilato alcoxilado de dimetiloltriciclodecano y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilol-propano, triacrilato modificado de EO trimetilolpropano, triacrilato de tri (propilenglicol), trimetilolpropanotriacrilato modificado de caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, pentaeritritoltetraacrilato, pentaeritritoletoxitetraacrilato, hexaacrilato de dipentaeritritol, ditrimetilolpropanotetraacrilato, glicerinpropoxitriacrilato, y hexaacrilato modificado de caprolactama de dipentaeritritol o una N-vinilamida tal como, N-vinilcaprolactama o N-vinilformamida o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolformolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato cíclico de trimetilolpropano formal, acrilato etoxilado de nonil fenol, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, acrilato alcoxilado de fenilo, acrilato de tridecilo y diacrilato alcoxilado de dimetanol ciclohexanona.

30 Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato alcoxilado de dimetanol ciclohexanona, diacrilato alcoxilado de hexanodiol, diacrilato de dioxanoglicol, diacrilato de dioxanoglicol, diacrilato de dimetanol ciclohexanona, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentil glicol.

35 Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato propoxilado de glicerina y triacrilato propoxilado de trimetilol-propano.

Otros acrilatos superiores funcionales incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos metoxilados de glicol y ésteres de acrilato.

40 Además, los metacrilatos que corresponden a los acrilatos mencionados anteriormente se pueden usar con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol, y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y mayor adhesión a una superficie del receptor de tinta.

45 Además, las tintas de inyección pueden contener también oligómeros polimerizables. Los ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen epoxi acrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena ramificada.

50 Los ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, p-metilestireno, p-metoxiestireno, β -metilestireno, p-metil- β -metilestireno, α -metilestireno y p-metoxi- β -metilestireno.

55 Los ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno, α -metil-1-vinilnaftaleno, β -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4-metoxi-1-vinilnaftaleno.

60 Los ejemplos adecuados de N-vinil compuestos son N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilindol, N-vinilpirol, N-vinilfenotiazina, N-vinilacetanilida, N-viniletilacetamida, N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol.

El compuesto polimerizable de forma catiónica de la tinta de inyección puede ser uno o más monómeros, uno o más oligómeros o una combinación de los mismos.

65 Los ejemplos adecuados de compuestos curables de forma catiónica se pueden encontrar en Advances in Polymer Science, 62, páginas 1 a 47 (1984) por J. V. Crivello.

El compuesto catiónico curable puede contener al menos un grupo olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, heterociclo de N-, O-, S- o P-, aldehído, lactama o grupo éster cíclico.

ES 2 334 256 T3

Los ejemplos de compuestos catiónicos polimerizables incluyen epóxidos de monómeros y/o oligómeros, éteres de vinilo, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos N-vinilo y compuestos tetrahidrofurfurilo.

5 El monómero polimerizable de forma catiónica puede ser mono-, di- o multifuncional o una mezcla de los mismos.

Los compuestos catiónicos curables adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se enumeran en el "Handbook of Epoxi Resins" de Lee y Nville, McGraw Hill Book Company, Nueva York (1967) y en "Epoxi Resin Technology" de P. F. Bruins, John Wiley y Sons Nueva York (1968).

10 Los ejemplos de compuestos catiónicos curables que tienen al menos un grupo epoxi incluyen éter diglicídico de 1,4-butanodiol, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, éter glicídico de 2-bifenilo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epiclorohidrin-bisfenol S, estirénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epiclorohidrin-bisfenol F y A y resinas novolak epoxidizadas.

15 Los compuestos epoxi adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxido alicíclico, éster poliglicídico de ácido polibásico, éter poliglicídico de poliol, éter poliglicídico de polioxiálquilenglicol, éster poliglicídico de poliol aromático, éter poliglicídico de poliol aromático, compuesto de poliepoxi uretano, y poliepoxi polibutadieno.

20 Los ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilo tales como glicoles, polioles o éteres de vinilo, tales como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilo; bis(3,4-epoxi-ciclohexilmetil) adipato; bisepóxido de limoneno; éster diglicídico del ácido hexahidroftálico.

25 Los ejemplos de éteres de vinilo que tienen al menos un grupo éter de vinilo incluyen etil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, divinil éter de butanodiol, hidroxibutil vinil éter, monovinil éter de dimetanol ciclohexano, fenil vinil éter, p-metilfenil vinil éter, p-metoxifenil vinil éter, α -metilfenil vinil éter, β -metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, divinil éter de etilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, éter vinílico de n-propilo, éter vinílico de isopropilo, éter vinílico de dodecilo, monoéter vinílico de dietilenglicol, divinil éter de ciclohexanodimetanol, benzoato de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(vinil oxo)butil]adipato, bis[4-(viniloxi)butil]succinato, benzoato de 4-(viniloximetil)ciclohexilmetilo, bis[4-(viniloxi)butil]isofталato, bis[4-(viniloximetil)ciclohexilmetil] glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, 4-(viniloxi)butil estearato, biscarbamato de bis[4-(viniloxi)butil]hexanodifilo, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofталato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-viniletoxi)butil](metilenodi-4,1-fenileno) biscarbamato y éter vinílico de 3-amino-1-propanol.

40 Los ejemplos de compuestos de oxetano adecuados que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis[3-etil-3-oxetani]metoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis([1-etil(3-oxetani)]metil]éter, 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisilil propoxi) metil] oxetano y 3,3-dimetil-2(p-metoxi-fenil)-oxetano.

45 Una clase preferida de monómeros y oligómeros que se puede usar en composiciones curables por radiación y de forma catiónica son acrilatos de éter de vinilo tales como los que se describen en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado en este documento como referencia. Los compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etiol, aún más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Iniciadores

50 La tinta de inyección curable contiene también preferiblemente un iniciador. Típicamente, el iniciador inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para usar en las tintas de inyección curables puede ser un Iniciador Norrish Tipo I, un iniciador Norrish Tipo II o un generador foto-ácido.

55 El/los iniciador(es) térmico(s) adecuado(s) para usar en la tinta de inyección curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metiletil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxi isopropilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato potásico.

65 El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de especies de iniciación, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales induciendo también con ello la reticulación.

ES 2 334 256 T3

La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos etapas cambiando la longitud de onda o intensidad. En dichos caso, se prefiere usar dos tipos de fotoiniciador juntos.

También se puede usar una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, un fotoiniciador y un iniciador térmico.

Un iniciador Norrish tipo I preferido se selecciona entre el grupo que consiste en éteres bencílicos, cetales bencílicos, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -haloacetonas, α -halosulfonas y α -halofenilglioxalatos.

Un iniciador Norrish tipo II preferido se selecciona entre el grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Un co-iniciador preferido se selecciona entre el grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, tioles heterocíclicos y ácido 4-dialquilamino-benzoico son particularmente preferidas como co-iniciador.

Los fotoiniciadores adecuados se describen en CRIVELLO, J.V., *et al.* VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic. Segunda edición. Editado por BRADLEY, G.. Londres, RU: John Wiley y Sons Ltd, 1998, págs. 287-294.

Los ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, pero sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas tales como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, bencil dimetilcetal, óxido de bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1, 2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-peroxi-6-fluorona, fluoruro de difeniliodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO disponibles en BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB disponibles en LAM-BERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X disponibles en SPECTRA GROUP Ltd.

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos de Bronstead tras la exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador puede ser un solo compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir co-iniciadores. Los ejemplos no limitantes de fotoiniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diarilidonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

La tinta de inyección curable puede contener un sistema fotoiniciador que contiene uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieren energía al fotoiniciador(es). Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotoreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, cumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilenodiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, benzidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno. La cantidad del sensibilizador es en general del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5% en peso, basado en cada caso en el peso total de la tinta de inyección curable.

Para aumentar más la fotosensibilidad, la tinta de inyección curable puede contener adicionalmente co-iniciadores. Por ejemplo, se conoce la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazina de titanocenos y éteres de cetoxima y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Un aumento adicional en la sensibilidad se puede conseguir añadiendo derivados de dibenzalactona o amino ácido. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es en general del 0,01 al 20% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10% en peso, basado en cada caso en el peso total de la tinta de inyección curable.

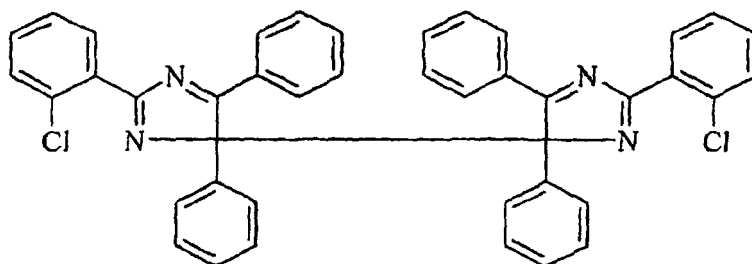
Los ejemplos adecuados de co-iniciadores se pueden clasificar en 4 grupos:

- (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina;
- (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-perooxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato, y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato;
- (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo, dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo, N-morfolinoetil-acrilato); y
- (4) amidas o ureas.

Los co-iniciadores preferidos son aminobenzoatos.

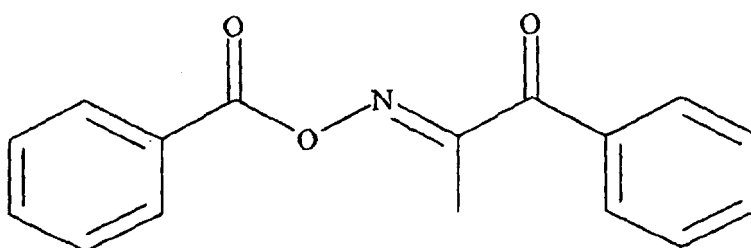
ES 2 334 256 T3

Un sistema iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl,8Cl) 4,4'-Bi-4H-imidazol que se corresponde a la fórmula química:



en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercapto benzoxazol.

Otro tipo preferido de iniciador es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene como fórmula química:



Una cantidad preferida de iniciador es del 0,3 -50% en peso del peso total del líquido curable y más preferiblemente del 1-15% en peso del peso total de la tinta de inyección curable.

La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefieren usar dos tipos de fotoiniciador juntos.

35 Inhibidores

Los inhibidores de la polimerización adecuados incluyen fenotiazina, antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores lumínicos de amina impedida estéricamente, antioxidantes de tipo fósforo, monometil éter de hidroquinona usado comúnmente en monómeros (met)acrilato y también se pueden usar hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol. De estos, es particularmente preferido un compuesto fenólico que tiene un doble enlace en moléculas derivadas del ácido acrílico debido a que tiene un efecto restrictivo de la polimerización incluso cuando se calienta en un ambiente cerrado, libre de oxígeno. Los inhibidores adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS producidos por Sumitomo Chemical Co., Ltd, Ciba Irgastab™ UV10 de CIBA Specialty Products y Genorad™ 16 disponibles en RAHN.

Ya que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización disminuirá la sensibilidad para el curado, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir la polimerización se determine antes de mezclar. La cantidad de un inhibidor de la polimerización está generalmente entre 200 y 20.000 ppm del peso total de la tinta de inyección curable.

50 Tensioactivos

El(los) tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s), o zwitteriónico(s) y se añaden normalmente en una cantidad total menor del 20% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección y particularmente en un total menor del 10% en peso basado en el peso total de la tinta de inyección.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de éster de un alcohol superior, sales de alquilbenzeno sulfonato, sales de éster sulfosuccinato y sales de éster fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecílbenzenosulfonato 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 alcohol polihídrico éster de un ácido graso y acetilenglicol y aductos de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, polioxietilennonilfenil éter y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponibles en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Para las tintas de inyección no acuosas, los tensioactivos preferidos se seleccionan entre tensioactivos fluorados (tal como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicio. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden estar alcoxiladas, modificadas con poliéter, con funcionalidad hidroxil modificadas con poliéter, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

ES 2 334 256 T3

En una tinta de inyección curable se puede usar un compuesto fluorado o de silicio como un tensioactivo, preferiblemente se usa un tensioactivo reticulable. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados con silicio, metacrilatos modificados con silicio, siloxanos acrilatados, siloxanos acrílicos modificados con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos mono-, di-, tri- o de mayor funcionalidad o mezclas de los mismos.

Aglutinantes

Las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención pueden comprender una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente de control de viscosidad y también proporciona fijabilidad con respecto a un sustrato, por ejemplo, un sustrato de cloruro de polivinilo. Preferiblemente, el aglutinante tiene una buena solubilidad en el(los) disolvente(s).

Las composiciones de tinta de inyección no acuosas comprenden preferiblemente una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente de control de la viscosidad y también proporciona fijabilidad con respecto al sustrato de resina polimérica, por ejemplo, un sustrato de cloruro de polivinilo, también llamado sustrato de vinilo. El aglutinante se tiene que seleccionar para tener una buena solubilidad en el(los) disolvente(s).

Los ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, colofonias, ésteres de colofonias, colofonias modificadas y resinas colofonias modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetal tales como butiral polivinílico, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas de terpeno, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas vinílicas, resinas de copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas del tipo celulosa tales como nitro celulosa, aceto-propionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resina de copolímero vinil tolueno- α -metilstireno. Los aglutinantes se pueden usar solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica que forma películas.

La cantidad de resina aglutinante en la tinta de inyección está preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 30% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, aún más preferiblemente del 2 al 10% en peso basado en el peso total de tinta de inyección.

Humectantes/Penetrantes

Si las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color contienen disolventes orgánicos o agua, preferiblemente al menos un humectante está presente en las tintas para evitar la obstrucción de la boquilla, debido a su capacidad para reducir la velocidad de evaporación de la tinta.

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluyendo etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles y hexanodioles; glicoles, incluyendo propilenglicol, poli(propilenglicol), etilenglicol, poli(etilenglicol), dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son monobutil éter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade preferiblemente a la formulación de la tinta de inyección en una cantidad del 0,1 al 40% en peso de la formulación, más preferiblemente del 0,1 al 10% en peso de la formulación y aún más preferiblemente aproximadamente del 4,0 al 6,0% en peso.

Otros aditivos

Las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención pueden incluir otros aditivos tales como agentes de tamponamiento, agentes de anti-moho, agentes de regulación del pH, agentes de regulación de la conductividad eléctrica, agentes quelatantes, agentes anti-corrosión, estabilizadores lumínicos, dendrímeros, polímeros, agentes de reticulación, electrolitos solubles como ayuda a la conductividad, agentes secuestrantes y agentes quelatantes, compuestos para introducir elementos de seguridad adicionales y similares. Los aditivos de este tipo se pueden incluir en las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención en cualquier cantidad eficaz, como se desee.

Los compuestos para introducir elementos de seguridad adicionales incluyen un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética. Los compuestos UV-fluorescentes y fosforescentes adecuados incluyen LUMILUX™ pigmentos luminescentes de HONEYWELL, UVITEX™ OB de CIBA-GEIGY, KEYFLUOR™ colorantes y pigmentos de KEYSTONE y colorantes fluorescentes de SYNTHEGEN.

Las dos o más tintas de inyección de color del conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la presente invención pueden comprender adicionalmente polímeros conductores o semiconductores, tales como polianilinas, polipirroles, politiofenos tales como poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), poli(fenilenvinilenos) (PPV) sustituidos o sin sustituir tales como PPV y MEH-PPV, polifluorenos tales como PF6, etc.

ES 2 334 256 T3

Preparación de las tintas de inyección pigmentadas

Las tintas de inyección pigmentadas se pueden preparar precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador a presión, un amasador abierto, un mezclador planetario, un disolvidor y un mezclador universal Dalton. Los aparatos de molienda y dispersión son un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de coloides, un dispersador de alta velocidad, rodillos dobles, un molino de perlas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones se pueden preparar también usando energía ultrasónica.

Se pueden usar muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, tales como vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de pulverización puede comprender partículas, preferiblemente de forma sustancialmente esférica, por ejemplo, perlas que consisten esencialmente en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la formación de calor y para tintas de inyección curables por radiación tanto como sea posible en condiciones de luz en las que la radiación actínica se ha excluido sustancialmente.

La tinta de inyección pueden contener más de un pigmento, la tinta de inyección se puede preparar usando dispersiones distintas para cada pigmento o como alternativa se pueden mezclar diversos pigmentos y molerlos juntos en la preparación de la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse de un modo continuo, discontinuo o semi-continuo.

Las cantidades preferidas y la relación de los ingredientes del mortero de molienda variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y de las aplicaciones que se pretenden. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden el mortero de molienda y el medio de molienda. El mortero de molienda comprende pigmento, dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para las tintas de inyección, el pigmento está normalmente presente en el mortero de molienda del 1 al 50% en peso, excluyendo el medio de molienda. La relación peso del pigmento a dispersante polimérico es de 20: 1 a 1:2.

El tiempo de molienda se puede variar ampliamente y depende del pigmento, medios mecánicos y condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseados, etc. En la presente invención, se pueden preparar las dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio de menos de 100 nm.

Después de que finalice la molienda, el medio de molienda se separa del producto particulado molido (en forma de dispersión seca o líquida) usando técnicas de separación convencionales, tales como por filtración, tamizado a través de un filtro de malla y similares. Frecuentemente, el tamiz se construye en el molino, por ejemplo, para un molino de perlas. El concentrado de pigmento molido se separa preferiblemente del medio de molienda por filtración.

En general es deseable producir las tintas de inyección en forma de un mortero de molienda concentrado que se diluye posteriormente a la concentración apropiada para usar en el sistema de impresión por inyección. Esta técnica permite la preparación de una cantidad mayor de tinta pigmentada a partir del equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, tensión superficial, color, matiz, densidad de saturación y cobertura de área de impresión deseadas para la aplicación particular.

Factor de Separación Espectral

Se descubrió que el factor de separación espectral SSF era una medida excelente para caracterizar un pigmento de la tinta de inyección, ya que tiene en cuenta propiedades relacionadas con la absorción de luz (por ejemplo, longitud de onda de absorción máxima λ_{\max} , forma del espectro de absorción y valor de absorción a λ_{\max}) así como propiedades relacionadas con la calidad de dispersión y estabilidad.

Una medida de la absorción a una longitud de onda mayor da una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de dispersión se puede evaluar basándose en el fenómeno de la dispersión de luz inducida por partículas sólidas en soluciones. Cuando se mide en transmisión, la dispersión de luz en el pigmento de las tintas se puede detectar como una absorción aumentada a mayores longitudes de onda que el pico de absorción real del pigmento. La estabilidad de la dispersión se puede evaluar comparando el SSF antes y después de un tratamiento de, por ejemplo, una semana a 80°C.

El factor de separación espectral SSF de la tinta se calcula usando los datos del espectro recogido de una solución de tinta o imagen inyectada sobre un sustrato y comparando la absorción máxima con la absorción a una longitud de onda de referencia mayor λ_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la relación de la absorción máxima A_{\max} sobre la absorción A_{ref} a la longitud de onda de referencia.

ES 2 334 256 T3

$$\text{SSF} = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

5

El SSF es una herramienta excelente para diseñar conjuntos de tinta de inyección con amplia gama de colores. A menudo, ahora están disponibles en el mercado conjuntos de tinta de inyección en los que las diferentes tintas no encajan lo suficiente unas con otras. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no da una absorción completa sobre todo el espectro visible, por ejemplo, existen “huecos” entre el espectro de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta puede absorber en el intervalo de otra tinta. Como resultado, la gama de colores de los conjuntos de tinta de inyección es baja o mediocre.

Ejemplos

15

Materiales

Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos estaban fácilmente disponibles en fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica) a menos que se indique otra cosa. El agua usada fue agua desionizada.

20

Cinquasia™ Magenta RT-355-D es un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

25

Sunfast™ Azul 15:3 es un pigmento cian (I.C. Pigmento Azul 15:3) disponible en SUN CHEMICAL.

SOLSPERSE™ 35000 y SOLSPERSE™ 39000 son polietilenimina-poliéster de NOVEON.

Solsperser™ 5000 es un sinergista de la dispersión de NOVEON.

30

Genorad™ 16 es un inhibidor de la polimerización de RAHN AG.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol de SARTOMER.

35

Sartomer™ SR9003 es un monómero acrilato difuncional disponible en SARTOMER.

Craynor™ CN 386 es un sinergista acrilato amina modificado disponible en SARTOMER.

Genocure™ EPD es 4-dimetilaminobenzoato de etilo de RAHN AG.

40

Genocure™ TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina de RAHN AG.

Genocure™ PBZ es 4-fenilbenzofenona, un fotoiniciador de RAHN AG.

La referencia Genocure™ ITX es isotioxantona, un fotoiniciador de RAHN AG. BYK™ UV3510 es un agente humectante polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK CHEMIE GMBH.

45

Byk™-333 es un tensioactivo de BYK CHEMIE GMBH.

Fasson™ PE85 blancos/S692N/BG40 es un sustrato de polietileno blanco soplado co-extrudido, tratado con corona de AVERY DENNISON.

50

Papel-PE es un papel RC de sustitución recubierto de polietileno disponible en MONDI PACKAGING.

Rayoart™ CGS 92 es una película de polipropileno de alto brillo, recubierta por las dos caras clara, orientada biaxialmente de INNOVIA FILMS.

55

SeeMee™ Standard Easy es Seemee™ backlit standard easy, un PVC recubierto por las dos caras de VERSEIDAG-INDUTEX GMBH.

Recubrimiento superficial Fasson™ MC S2000N es recubrimiento superficial FASSON™ MC/S2000N/HF80, un sustrato de papel de impresión blanco sin madera recubierto a máquina por una cara de AVERY DENNISON.

60

Oracal™ 1640 es Oracal™ Blanc 1640 Print Vinilo, un sustrato de cloruro de polivinilo adhesivo de ANTALIS.

65

Biprint 650 gr es un tablero de polipropileno tratado con corona Biprint blanc/couleur, de ANTALIS.

ES 2 334 256 T3

Métodos de medida

1. Medida del SSF

5 El factor de separación espectral SSF de una tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima a la absorbancia a la longitud de onda de referencia. La elección de esta longitud de onda de referencia depende del pigmento(s) usado(s):

10 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{\max} entre 400 y 500 nm entonces la absorbancia A_{ref} se tiene que determinar a una longitud de onda de referencia de 600 nm,

• si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{\max} entre 500 y 600 nm entonces la absorbancia A_{ref} se tiene que determinar a una longitud de onda de referencia de 650 nm,

15 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{\max} entre 600 y 700 nm entonces la absorbancia A_{ref} se tiene que determinar a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

20 La absorbancia se determinó en transmisión con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. Las tintas de inyección se diluyeron con acetato de etilo para tener una concentración de pigmento de acuerdo con la Tabla 4.

TABLA 4

Tinta de inyección con absorbancia máxima A_{\max}	Concentración de pigmento
entre 400 y 500	0,002%
entre 500 y 600	0,005%
entre 600 y 700	0,002%

35 Se realizó en modo de transmisión una medida espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida con un espectrofotómetro de doble haz usando los parámetros de la Tabla 5. Se usaron cubetas de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 10 mm y se escogió acetato de etilo como un blanco.

TABLA 5

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm
Ancho de rendija	2,0 nm
Intervalo de exploración	1,0 nm
Velocidad de exploración	Rápida (1165 nm/min)
Detector	Fotomultiplicador (UV-VIS)

Las tintas de pigmento de inyección eficaces presentaron un espectro de absorción estrecho y una alta absorbancia máxima con un valor para SSF de al menos 30.

60 2. Tamaño de partícula medio

El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento en una tinta de inyección no acuosa se determinó con un granulómetro BrookhavenTM Instruments B190plus basado en el principio de la dispersión dinámica de luz. La tinta o dispersión se diluyó con acetato de etilo hasta una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los parámetros de medida del B190plus fueron: 5 ejecuciones a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

ES 2 334 256 T3

Para buenas características de inyección (características de inyección y calidad de impresión), el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas debería ser menor de 200 nm, preferiblemente menor de 150 nm.

3. Estabilidad de la dispersión

La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el tamaño de partícula antes y después de un tratamiento térmico de 7 días a 83°C. Las tintas de inyección pigmentadas presentaron una buena estabilidad de la dispersión y tenían un tamaño de partícula después del tratamiento térmico que permanecía por debajo de 200 nm, preferiblemente por debajo de 150 nm.

4. Tensión superficial

La tensión superficial de las tintas de inyección se midió con un tensiómetro KRUSS™ K9 a 25°C después de 60 segundos.

5. Viscosidad

La viscosidad de las tintas de inyección se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25°C y velocidad de cizalla de 4 RPM usando un huso CPE 40.

6. Tamaño de punto

El tamaño de punto se midió con un Cell Check CNC-SLS (de M-Service & Gerate - Peter Müller, Alemania) usando un objetivo de microscopio 150x conectado a una cámara WAT-202B (de Watec Co., Ltd. Japón). Se calculó una media de 5 medidas de tamaño de punto usando el programa Metric versión 8,02 Live (de M-Service & Gerate - Peter Müller, Alemania).

7. Velocidad de curado

El porcentaje de la potencia de salida máxima de la lámpara se tomó como una medida de la velocidad de curado, cuanto más bajo es el número más alta era la velocidad de curado. Se consideró que una muestra estaba totalmente curada si en el momento de rascar con una punta Q no se provocaba un daño visible.

8. Energía superficial del sustrato

Se usó la ecuación de Owens-Wendt para calcular la energía superficial de un sustrato σ_s de la misma manera que se describe en el documento US 2005190245 (AGFA).

9. CIE ΔE_{2000}

El método usado se describe en el párrafo "El mismo color y densidad de color".

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra como se obtuvo el mismo tamaño de punto en diferentes sustratos usando dos tintas de inyección curables con una tensión superficial diferente.

Preparación de las tintas de inyección

Una dispersión concentrada de pigmento P1 se preparó de acuerdo con la Tabla 6.

TABLA 6

% en peso de:	P1
Cinquasia™ Magenta RT-355-D	20,0
Solspense™ 35000	20,0
Genorad™ 16	1,0
DPGDA	59,0

ES 2 334 256 T3

La dispersión concentrada de pigmento P1 se realizó mezclando 360,0 g del pigmento Cinquasia™ Magenta RT-355-D, 36,0 g de una solución al 50% del inhibidor Genorad™ 16 en DPGDA y 1028,6 g de una solución al 35% del dispersante polimérico Solsperse™ 35000 en DPGDA durante 30 minutos usando un disolventor de laboratorio DISPERLUX™ YELLOW075 de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. Después, la mezcla de molienda se molió a una velocidad de rotación de 13 m/s y un caudal de 0,6 l/min a refrigeración mediante una carga NETZSCH™ LABSTAR1 a un 54,4% en volumen con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro (“medio de pulido de zirconia de alta resistencia al desgaste” de TOSOH Co.) y un tiempo de residencia de 85 minutos. Después de moler, la dispersión se separó de las perlas usando un tejido de filtro. La dispersión concentrada de pigmento P1 tenía un tamaño de partícula medio de 96 nm y un SSF de 60.

Se prepararon dos tintas de inyección magenta curables TINTA-1 y TINTA-2 de la misma manera a partir de la dispersión concentrada de pigmento P1 añadiendo los componentes restantes con agitación a 20°C para obtener una composición como se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7

% en peso de	TINTA-1	TINTA-2
Dispersión P1	20,00	20,00
DPGDA	59,20	56,20
Genocure™ TPO	10,00	10,00
Genocure™ PBZ	5,00	5,00
Genocure™ EPD	5,00	5,00
Genorad™ 16	0,80	0,80
Byk™ UV3510	0,00	3,00

Las tintas de inyección curables TINTA-1 y TINTA-2 tenían una tensión superficial de 35,1 mN/m, 21,8 mN/m respectivamente a 20°C.

40 *Impresión y evaluación*

La Tabla 8 muestra los cinco sustratos diferentes que se seleccionaron para este ejemplo y su energía superficial.

TABLA 8

Sustrato	Normal comercial	Energía superficial (mJ/m ²)
SUB-1	Fasson™-PE85- blanco/S692N/BG40 -	38,1
SUB-2	Papel-PE	33,0
SUB-3	Rayoart™ CGS 92	41,8
SUB-4	SeeMee™ Standard Easy	45,6
SUB-5	Recubrimiento superficial Fasson™ MC S2000N	46,7

ES 2 334 256 T3

Los cinco sustratos de SUB-1 a SUB-5 se imprimieron con las tintas de inyección curables TINTA-1 y TINTA-2, así como con una mezcla de tinta de las tintas de inyección curables TINTA-1 y TINTA-2 que se seleccionó para que tuviera un tamaño de punto de impresión de 110 μm .

5 La tintas se imprimieron con una impresora construida para el cliente equipada con un cabezal de impresión fijo UPH™ de AGFA con una distancia entre placa de soporte y receptor de tinta de 1,0 mm. Las tintas se eyectaron a 5 dpd con una resolución de 360x360 dpi y se curaron en línea usando una lámpara DPL de 120 W dando una exposición de 50 W a 400 mm/s. Se realizó un curado final pasando la imagen inyectada dos veces a 330 mm/s a una exposición de 50 W. El tiempo desde la inyección hasta el curado fue de 1,3 segundos. La distancia entre la lámpara UV y el receptor de tinta fue de 2,2 mm. La temperatura de inyección fue de 45°C.

El tamaño de punto obtenido para las tintas de inyección curables TINTA-1, TINTA-2 y las mezclas de tinta se muestra en la Tabla 9.

TABLA 9

Sustrato	TINTA-1	TINTA-2	Mezcla de tinta			
	Tamaño de punto (μm)	Tamaño de punto (μm)	% en peso TINTA-1	% en peso TINTA-2	Tensión superficial (mN/m)	Tamaño de punto (μm)
SUB-1	113	127	99,83	0,17	32,3	111
SUB-2	90	142	96,67	3,33	25,7	110
SUB-3	70	111	0,00	100,00	21,8	111
SUB-4	103	153	66,67	33,33	22,4	110
SUB-5	105	124	83,33	16,67	23,0	112

A partir de la Tabla 9, debería estar claro que se obtuvo una calidad de imagen muy consistente usando mezclas de tinta que suministraron un tamaño de punto de aproximadamente 110 μm comparado con las impresiones obtenidas con una de las tintas de inyección curable TINTA-1 o TINTA-2. Se pudo observar que, en general, el tamaño de punto de una tinta que no tiene tensioactivo disminuyó primero levemente mediante la adición de un tensioactivo y cuando se añadió más tensioactivo, aumentó de nuevo.

La tinta de inyección TINTA-2 se debería seleccionar en función del tamaño de punto deseado y los sustratos seleccionados sobre los que se va a imprimir. Por ejemplo, si se quisiera tener un tamaño de punto de 120 μm , esto no sería posible con la TINTA-2 sobre el sustrato SUB-3, a no ser que se combine con otro tratamiento superficial. Sin embargo, para los otros sustratos SUB-4 y SUB-5, que ya requieren altas cantidades de TINTA-3, fue posible obtener un tamaño de punto de 120 μm , ya que esto está dentro del intervalo de la tinta-1 y la TINTA-2, SUB-4 y SUB-5 se imprimieron con una mezcla de tinta de acuerdo con la Tabla 10.

TABLA 10

Sustrato	TINTA-1	TINTA-2	Mezcla de tinta			
	Tamaño de punto (μm)	Tamaño de punto (μm)	% en peso TINTA-1	% en peso TINTA-2	Tensión superficial (mN/m)	Tamaño de punto (c)
SUB-4	103	153	33,33	66,67	21,8	120
SUB-5	105	124	66,67	33,33	22,4	119

Otra observación es que no hay correlación entre la energía superficial de un sustrato y la tensión superficial de la mezcla de tinta para obtener los mismos tamaños de punto. Esto se muestra en la Tabla 11.

TABLA 11

Sustrato	Energía superficial del sustrato (mJ/m ²)	Tensión superficial de la mezcla de tinta (mN/m)
SUB-1	38,1	32,3
SUB-2	33,0	25,7
SUB-3	41,8	21,8
SUB-4	45,6	22,4
SUB-5	46,7	23,0

Frecuentemente, los sustratos disponibles en el mercado están modificados de alguna manera que influye en las propiedades físicas de la tinta tales como difusión y adhesión. Los sustratos SUB-1 y SUB-2 son los dos polietileno pero el sustrato SUB-2 contiene dióxido de titanio como un agente de blanqueo. El sustrato SUB-4 tenía un recubrimiento de polimetilmetacrilato. Por lo tanto, en lugar de medir la energía superficial de un sustrato e intentar correlacionarlo con la tensión superficial de una mezcla de tinta, es mejor realizar un ensayo de tamaño de punto sobre el sustrato con un intervalo de mezclas de tinta diferentes.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un ensayo de tamaño de punto de impresión sobre otros dos sustratos SUB-6 y SUB-7 usando mezclas de tinta de las mismas tintas de inyección curables TINTA-1 y TINTA-2 del Ejemplo 1.

Impresión y evaluación

El sustrato SUB-6 era un sustrato de PVC para el que se usó Oracal 1640, mientras que el sustrato SUB-7 era un sustrato de polipropileno para el que se usó Biprint 650 gr. El tamaño de punto resultante para mezclas de tinta de las tintas de inyección curables TINTA-1 y TINTA-2 impresas de la misma manera que en el EJEMPLO 1 sobre los sustratos SUB-6 y SUB-7 se muestra en la Tabla 12. La columna “% en peso de tensioactivo” corresponde a la cantidad del tensioactivo Byk UV 3510 presente en la mezcla de tinta.

TABLA 12

Mezcla de tinta			Tamaño de punto (μm)	
% en peso TINTA-1	% en peso TINTA-2	% en peso de tensioactivo	SUB-6	SUB-7
100,00	0,00	0,000	95	76
99,83	0,17	0,005	91	68
99,67	0,33	0,010	88	71
98,33	1,67	0,050	100	69
96,67	3,33	0,100	134	70
83,33	16,67	0,500	162	73
66,67	33,33	1,000	164	87
33,33	66,67	2,000	164	158
0,00	100,00	3,000	169	175

A partir de la Tabla 12 se puede ver que para un tamaño de punto de 110 μm sobre el sustrato SUB-6, la concentración de tensioactivo de la mezcla de tinta debería estar entre el 0,050 y el 0,100% en peso basados en el peso total de la mezcla de tinta. En el sustrato SUB-7, la concentración de tensioactivo de la mezcla de tinta debería estar entre

ES 2 334 256 T3

el 1,000 y el 2,000% en peso basados en el peso total de la mezcla de tinta. Para determinar la mezcla de tinta exacta, se puede realizar un ensayo del tamaño de punto de impresión en un intervalo más estrecho o se puede obtener de una representación gráfica el tamaño de punto en función de la concentración de tensioactivo o la cantidad de la TINTA-2 en la mezcla de tinta. Por ejemplo, el gráfico para SUB-7 es bastante lineal entre el 1,000 y el 2,000% en peso de tensioactivo y se puede encontrar que la concentración de tensioactivo debería ser de aproximadamente el 1,31% en peso, es decir, se debería usar una mezcla de tinta que comprende el 56,33% en peso de la TINTA-1 y el 43,67% en peso de la TINTA-2 basados en el peso total de la mezcla de tinta.

Los datos de tamaño de punto en la Tabla 12 también aclaran que los dos sustratos reaccionan de forma bastante diferente sobre las mezclas de tinta. Estos datos de tamaño de punto obtenidos para mezclas de tinta específicas se pueden almacenar en una biblioteca de datos para usar en el futuro el mismo sustrato. Esto aumenta la productividad en un entorno de impresión industrial ya que no se tiene que invertir mucho tiempo en ajustar la tinta y el sustrato para la difusión deseada de la tinta sobre el sustrato que determina en amplia medida la calidad de imagen.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra cómo se puede obtener una velocidad de curado más alta para una mezcla de tinta de dos tintas de inyección curables que de otra manera tendrían una estabilidad de dispersión inaceptable si se prepararan de tal modo.

Preparación de las tintas de inyección

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento P2 de acuerdo con la Tabla 13.

TABLA 13

% en peso de:	P2
Sunfast™ Azul 15:3	14,00
Solsperse™ 39000	14,00
Solsperse™ 5000	0,75
Genorad™ 16	1,0
DPGDA	70,25

La dispersión concentrada de pigmento P2 se preparó mezclando 14,00 g de una solución al 50% del inhibidor Geno-rad™ 16 en DPGDA, 5,25 g de Solsperse™ 5000, 326,67 g de una solución al 30% del dispersante polimérico Solsperse™ 39000 en DPGDA y 256,08 g más de DPGDA durante 30 minutos usando un disolventor de laboratorio DISPERLUX™ YELLOW5075 de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. Después, la mezcla de molienda se molió con refrigeración a una velocidad de rotación de 4250 rpm mediante un molino de perlas Eiger™ a una carga del 52% en volumen de perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro (“medio de pulido de zirconia de alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y un tiempo de residencia de 25 minutos. Después de moler, la dispersión se separó de las perlas usando un tejido de filtro. La dispersión concentrada de pigmento P2 tenía un tamaño de partícula medio de 103 nm, una viscosidad de 53 mPa.s y un SSF de 37.

Se prepararon cuatro tintas de inyección de TINTA-3 a TINTA-6 de la misma manera que la dispersión concentrada de pigmento P2 para obtener una composición como se muestra en la Tabla 14.

TABLA 14

% en peso de:	Tinta-3	Tinta-4	Tinta-5	Tinta-6
Dispersión P2	17,87	17,87	17,87	17,87
DPGDA	21,31	28,81	31,31	11,31
Sartomer™ SR9003	40,00	40,00	40,00	40,00

ES 2 334 256 T3

Genocure™ ITX	5,00	5,00	10,00	---
Craynor™ CN 386	15,00	7,50	---	30,00
Genorad™ 16	0,82	0,82	0,82	0,82
Byk™-333	0,03	0,03	0,03	0,03

Las tintas de inyección cian curables TINTA-5 y TINTA-6 carecían del co-iniciador Craynor™ CN 386, respectivamente el fotoiniciador Genocure™ ITX. Una mezcla de tinta MIX-56 se preparó mezclando las tintas de inyección cian curables TINTA-5 y TINTA-6 en una relación de % en peso de 50:50.

Evaluación de las tintas de inyección

La estabilidad de la dispersión de las tintas de inyección cian curables de TINTA-3 a TINTA-6 y la mezcla de tinta MIX-56 se determinó comparando el tamaño de partícula medio después de la preparación de la tinta y nuevamente después de un tratamiento térmico de 7 días a 83°C. El tamaño de partícula medio de la mezcla de tinta MIX-56 después del tratamiento térmico se obtuvo mezclando las tintas de inyección TINTA-5 y TINTA-6 en una relación en % en peso de 50:50 después de que recibieran un tratamiento térmico de 7 días a 83°C. Para una buena estabilidad de la dispersión, el tamaño de partícula medio en la tinta debería permanecer por debajo de 150 nm.

TABLA 15

Tinta de inyección	Tamaño de partícula medio (en nm)		Velocidad de curado
	Después de la preparación	Después del tratamiento térmico	
TINTA-3	106	247	50
TINTA-4	112	217	100
TINTA-5	110	117	400
TINTA-6	110	156	>1000
Mezcla de tinta MIX-56	106	137	50

La velocidad de curado se puede aumentar añadiendo más co-iniciador Craynor CN 386, pero el aumento las cantidades del co-iniciador provoca también que se deteriore la estabilidad de la dispersión. La Tabla 15 muestra que la mezcla de tinta MIX-56 presentaba mejor estabilidad de dispersión que las tintas de inyección TINTA-3 y TINTA-4 y al mismo tiempo podría curarse a una velocidad de curado muy alta.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra cuándo se considera que dos tintas de inyección tienen el mismo color y densidad de color.

Como ya se ha mencionado, se considera que dos tintas tienen diferente color y densidad si CIE ΔE_{2000} es mayor de 5,0. Para la mayoría de las aplicaciones, tales como aplicaciones de impresión por inyección de tinta de formato ancho, las diferencias en color y densidad de las dos tintas pueden ser permisibles si el valor CIE ΔE_{2000} es menor o igual a 2,0. Cuanto más crítica es la aplicación de tinta de inyección, determinada normalmente por la distancia de observación de una imagen, menor debería ser el valor CIE ΔE_{2000} .

El valor CIE ΔE_{2000} se determinó para las tintas TINTA-3 a TINTA-6 de la Tabla 14, por lo que la tinta TINTA-3 se usó como una primera tinta, es decir, como una referencia. Las tintas difieren un tanto en la composición, pero contienen todas la misma cantidad de pigmento cian. Los valores obtenidos de CIE ΔE_{2000} en la Tabla 16 dan una impresión de lo que se puede esperar como variaciones "normales" de producción de tinta debido a errores de pesada, pureza de los materiales de partida, etc.

ES 2 334 256 T3

TABLA 16

Primera tinta	Segunda tinta	CIE ΔE_{2000}
TINTA-3	TINTA-4	0,1
TINTA-3	TINTA-5	0,3
TINTA-3	TINTA-6	0,5

En otro experimento, la tinta cian TINTA-3 se diluyó con DPGDA y se determinó el valor CIE ΔE_{2000} entre la TINTA-3 y la tinta diluida. Los resultados se proporcionan mediante la Tabla 17.

TABLA 17

% de dilución de la TINTA-3 con DPGDA	CIE ΔE_{2000}
0	0,0
5	0,8
10	1,3
15	1,8
20	2,4
25	3,0

Comparando la Tabla 16 y la Tabla 17, se puede concluir que las variaciones “normales” de producción de tinta de la Tabla 16 cayeron dentro de un margen del 5%. Para una aplicación de impresión que requiera un valor CIE ΔE_{2000} menor de 2,0, se puede tolerar una dilución del 10% o incluso del 15% para una tinta cian. Sin embargo, se pueden contemplar diferencias en la imagen debidas a una variación de la concentración de colorante más fácilmente para una tinta negra y una tinta magenta. Para las dos últimas, se puede ver como límite superior una dilución del 10%. Para aplicaciones de impresión por inyección de tinta de alta calidad, los errores de mezcla de dos o más tintas deben ser menores del 5%, es decir, un valor para CIE ΔE_{2000} menor de 1,0.

ES 2 334 256 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión por inyección de tinta que comprende, en este orden, las etapas de:

- a) proporcionar al menos dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que tienen una composición diferente a una impresora de inyección de tinta;
- b) mezclar dos o más de dichas tintas de inyección de color pigmentadas en una cantidad controlada; y
- c) imprimir la mezcla de dos o más de dichas tintas de inyección de color pigmentadas con la impresora de inyección de tinta sobre un receptor de tinta.

2. Un método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color tienen una diferencia color por pares CIE ΔE_{2000} menor de o igual a 2,0.

3. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que las dos o más tintas de inyección de color contienen los mismos colorantes.

4. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la tensión superficial de las tintas de inyección de color difiere en más de 3,0 mN/m.

5. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad controlada para mezclar las dos o más tintas de inyección de color se selecciona a partir del ensayo de impresión que comprende diversas mezclas de tinta impresas sobre el receptor de tinta.

6. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los resultados del ensayo de impresión se almacenan en una biblioteca de datos.

7. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la biblioteca de datos comprende información sobre la calidad de imagen y/o propiedades físicas de las mezclas de tinta para una pluralidad de receptores de tinta.

8. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la biblioteca de datos se almacena y se controla con un ordenador.

9. El método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la cantidad controlada para mezclar las dos o más tintas de inyección de color se selecciona de una biblioteca de datos que comprende información sobre la calidad de imagen y/o propiedades físicas de las mezclas de las dos o más tintas de inyección de color sobre el receptor de tinta.

10. Un conjunto de tinta de inyección que comprende dos o más tintas de inyección de color pigmentadas del mismo color y densidad de color pero que tienen una composición diferente.

11. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la reivindicación 10 en el que las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color tienen una diferencia de color por pares CIE ΔE_{2000} menor de o igual a 2,0.

12. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con la reivindicación 11 en el que las dos o más tintas de inyección de color contienen los mismos colorantes.

13. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que la tensión superficial de una primera tinta difiere en más de 3,0 mN/m de la de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

14. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 en el que la viscosidad de una primera tinta difiere en más de 5,0 mPa.s a 30°C de la de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

15. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 en el que la cantidad y/o tipo de un disolvente en una primera tinta difiere de los de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

16. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 en la que la cantidad y/o tipo de un monómero en una primera tinta difieren de los de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

ES 2 334 256 T3

17. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 en el que la cantidad y/o tipo de un iniciador en una primera tinta difiere de los de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

5 18. El conjunto de tinta de inyección de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 en el que el volumen de una primera tinta difiere de los de una segunda tinta de las dos o más tintas de inyección de color del mismo color y densidad de color.

10 19. Una impresora de inyección de tinta que comprende un conjunto de tinta como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18.

20. Una combinación de una impresora de inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 19 y un medio para evaluar o medir las propiedades relacionadas con la calidad de impresión.

15 21. La combinación de acuerdo con la reivindicación 20, en la que el medio para evaluar o medir las propiedades relacionadas con la calidad de impresión se incorpora en la impresora de inyección de tinta.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

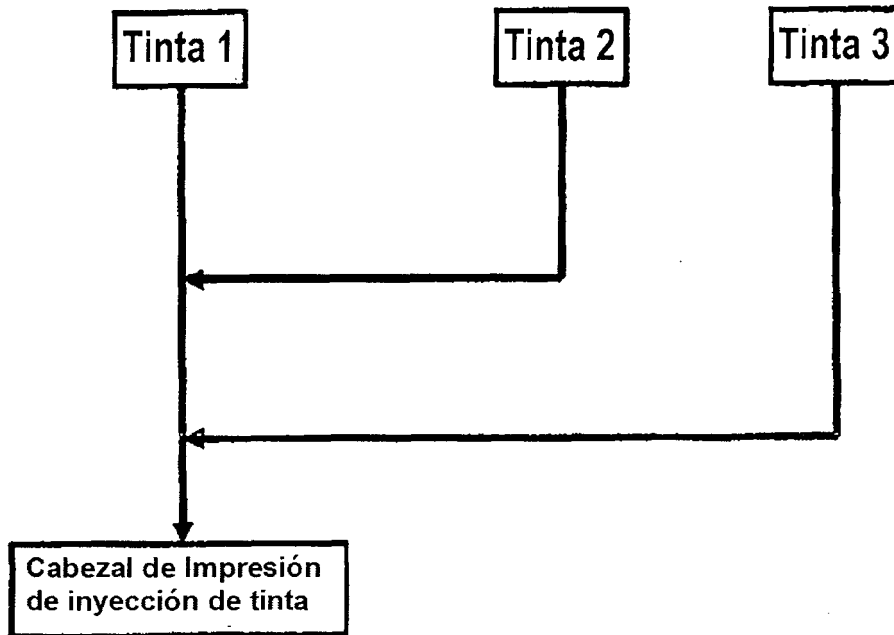


Fig. 1

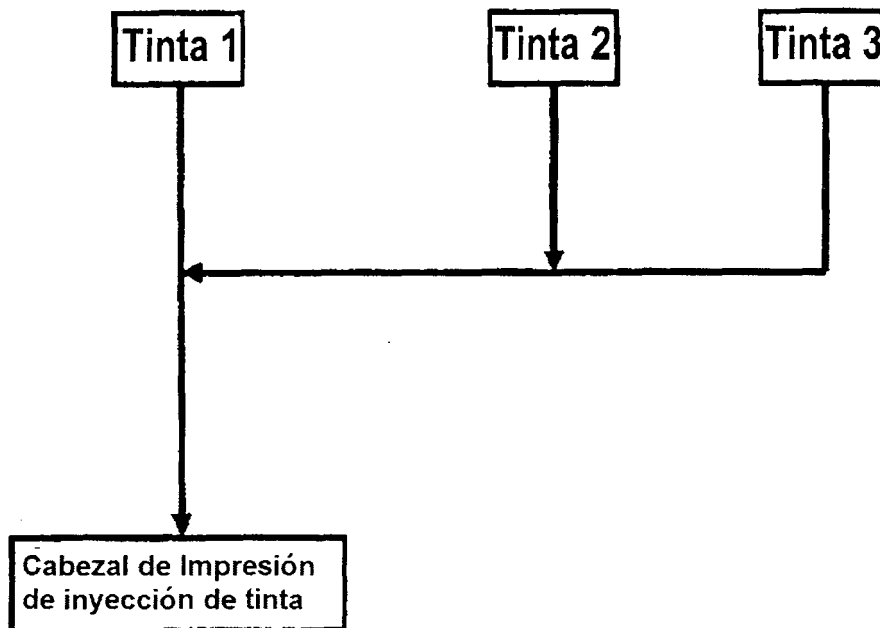


Fig. 2

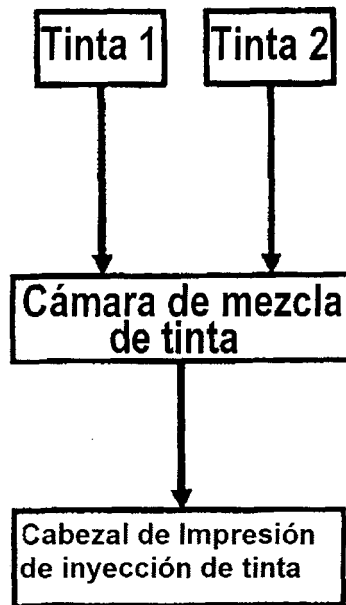


Fig. 3

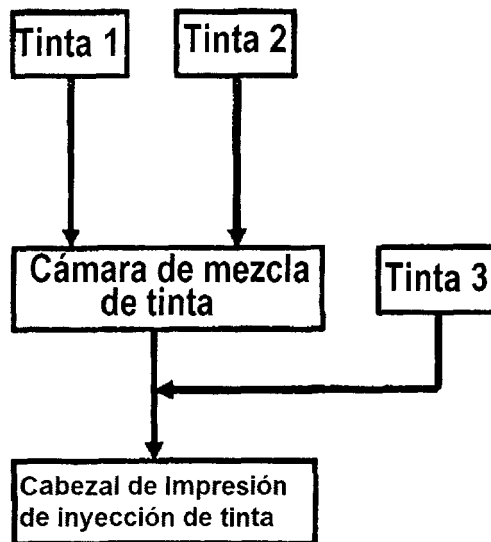


Fig. 4

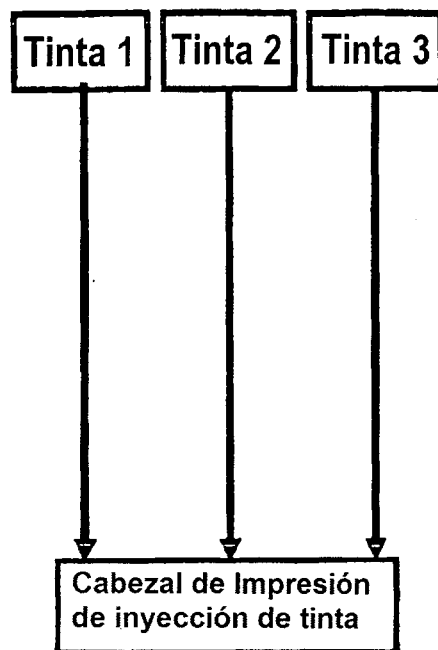


Fig. 5