



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 529**

51 Int. Cl.:

B41J 2/17 (2006.01)

B41M 7/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

B41M 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00926254 .4**

86 Fecha de presentación : **20.04.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1089879**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2001**

54 Título: **Procedimiento de impresión por chorro de tinta que utiliza tintas reactivas.**

30 Prioridad: **23.04.1999 US 130917 P**
17.03.2000 US 190144 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **SAWGRASS SYSTEMS, Inc.**
2233 Highway 17 North
Mt. Pleasant, South Carolina 29464, US

72 Inventor/es: **Xu, Ming;**
Thompson, Kimberlee y
Xiaorong, Cai

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 267 529 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de impresión por chorro de tinta que utiliza tintas reactivas.

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional número de serie 60/130.917, presentada el 23 de abril de 1999 y la solicitud provisional número de serie 60/190.144 presentada el 17 de marzo de 2.000.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a la impresión digital en general y más particularmente, se refiere a un procedimiento para imprimir una imagen sobre un sustrato por unos medios digitales utilizando tinta reactiva líquida y posteriormente, activando la tinta para fijar, de forma permanente, la imagen impresa.

Antecedentes de la técnica anterior

15 Las palabras, imágenes y diseños se suelen imprimir en tela y otros materiales textiles así como sobre otros objetos. El proceso de serigrafía es un proceso de estarcido bien conocido en la técnica para imprimir imágenes directamente en materiales textiles así como indirectamente a través de papel para transferencia. Los dos tipos principales de tintas de impresión de serigrafía son emulsiones pigmentadas y tintas de plastisol. Las tintas de emulsión suelen estar basadas en dispersiones acuosas de un ligante y agente de enlace cruzado. Las tintas de emulsión se utilizan para la impresión directa sobre todos los tipos de tela. Después de la impresión, las impresiones se fijan en el material textil mediante calor. Las tintas de plastisol suelen ser de resina de vinilo dispersa en un plastificador. Se pueden aplicar directamente sobre la tela o utilizarse como un elemento de transferencia. Cuando se utiliza como un elemento de transferencia, la tinta es serigrafiada en un papel de soporte, curado a una película seca y almacenado hasta su transferencia a una tela mediante un proceso de termotransferencia.

20 Traubel *et al.* patente US nº 5.556.935 da a conocer una pasta de impresión por serigrafía que contiene mezclas de poliisocianatos que comprenden poliisocianatos hidrofílicos, poliisocianatos hidrofílicos conteniendo grupos de carbodiimidas y/o compuestos de poliepóxidos como agentes de enlace cruzado. Sin embargo, estas mezclas son insuficientes bajo condiciones prácticas. En particular, las pastas de impresión acabadas no son estables en condiciones de almacenamiento. Una pérdida continua de grupos de isocianatos tiene lugar a través de la reacción de grupos de isocianatos libres con agua, que da lugar, a la larga, a productos que son inactivos con respecto al enlace cruzado.

30 Ujl *et al.*, patente US nº 4.849.262 da a conocer una pasta de impresión de serigrafía y un licor de secado acuoso que contiene dispersiones de partículas de agente de enlace cruzado de poliisocianatos en una forma desactivada (parcialmente bloqueada). La desactivación de la superficie de partículas se consigue por la dispersión de poliisocianatos en la presencia de medios de soporte que son reactivos con el isocianato. Solamente los grupos de isocianatos presentes sobre la superficie de las partículas reaccionan con el agente desactivador. El resto de las moléculas de poliisocianatos, en el interior de la partícula, permanecen sin reaccionar. Los compuestos de desactivación forman una especie de revestimiento exterior de polímeros sobre la superficie de las partículas de poliisocianatos que se elimina con calor por encima de 60°C. Aparentemente, este revestimiento exterior proporciona una vida útil prolongada para las pastas de impresión, en comparación con la técnica anterior.

45 Reiff *et al.*, patente US nº 5.607.482 da a conocer una pasta de impresión deserigrafía que contiene un prepolímero de poliisocianatos hidrofílicos como un agente de enlace cruzado. Los grupos de isocianatos del prepolímero son químicamente bloqueados para impedir su reacción. El agente de bloqueo se elimina con el calor. Dichas pastas de impresión presentan una vida útil prolongada debido al bloqueo completo de grupos reactivos y al número reducido de grupos reactivos en el prepolímero de mayor peso molecular. Dicho diseño de pasta tiene límites para la serigrafía y/o impresión offset solamente debido a las propiedades físicas de la pasta, que comprenden el alto porcentaje en partículas sólidas, alta viscosidad y tamaño relativamente grande de las partículas componentes. Esta patente no enseña cómo diseñar un sistema de tintas que satisfaga las condiciones adecuadas para un entorno de impresión digital. Las propiedades físicas y químicas necesitan ajustarse, de forma cuidadosa, para poder cumplir estas condiciones. Además, Reiff enseña solamente un sistema de pasta con base acuosa, en donde el agua es una parte esencial del sistema.

55 Aunque el proceso de serigrafía es el procedimiento de inflexión predominante para materias textiles, tiene algunos inconvenientes en la época actual de los ordenadores digitales. La serigrafía es un proceso de impresión analógico. Como tal, no es capaz de adaptar la calidad de gráficos digitales, en particular, las imágenes fotográficas. Tampoco puede el proceso realizar, de forma rápida o sencilla, cambios en el diseño de impresión. El uso de la tecnología de ordenadores digitales permite una impresión prácticamente instantánea de imágenes, cada una de las cuales puede ser diferente de las demás. Por ejemplo, las cámaras de vídeo o de escaneo se pueden utilizar para capturar una imagen a un ordenador. El software para gráficos permite una manipulación casi ilimitada de la imagen. La imagen se suele imprimir por una impresora controlada por ordenador, que imprimirá tintas de color de procesos desde múltiples depósitos de tinta. La impresión puede realizarse directamente sobre el sustrato final, tal como una materia textil o sobre un sustrato intermedio, tal como papel, seguido por un proceso de transferencia.

65 El campo de la impresión digital utiliza varias combinaciones de especies reactivas en un esfuerzo para crear una tinta con ligazón incrementado a un sustrato de papel. Hackleman *et al.*, patente US nº 4.694.302 da a conocer un sistema de impresión por chorro de tinta que contiene una especie reactiva presente en la propia tinta (sistema de un

solo componente) o en un depósito separado (sistema de dos componentes). La reacción de las especies reactivas con el sustrato (sistema de un componente) o con la tinta (sistema de dos componentes) forma un polímero que produce la aglutinación del colorante sobre la superficie del sustrato. Titterington *et al.*, la patente US nº 5.380.769 y la patente US nº 5.645.888 dan a conocer composiciones de tinta de chorro que contienen al menos dos componentes reactivos, una tinta base que contiene un constituyente que puede ser objeto de enlace cruzado y un componente de curado que es un agente de enlace cruzado. La tinta base y el componente de curado se aplican por separado a un sustrato receptor. La tinta base se aplica preferentemente en primer lugar. Al producirse la exposición de la tinta base al componente de curado, se obtiene una tinta duradera de enlace cruzado. Bajo circunstancias donde el constituyente susceptible de enlace cruzado y el agente de enlace cruzado no son reactivos hasta que se introduce un catalizador u otro agente de curado, el constituyente susceptible de enlace cruzado y el agente de enlace cruzado se pueden incorporar en el portador de la tinta, mientras que el catalizador sirve como un componente de curado.

Titterington *et al.*, la patente US nº 5.645.888 se aplica a la componente de tinta base para que una superficie de soporte intermedio sea posteriormente transferida a una superficie receptora deseada. El componente de curado se puede aplicar a la superficie de soporte intermedio directamente o en combinación con un agente de liberación de tinta.

En el documento Hackleman *et al.*, la patente US nº 4.694.302, Titterington *et al.*, la patente US nº 5.380.769 y Titterington *et al.*, la patente US nº 5.645.888, el proceso de impresión pone en contacto todos los componentes reactivos, lo que inicia la reacción de enlace cruzado. Para las imágenes impresas sobre un soporte intermedio, la transferencia a la superficie receptora deseada debe realizarse mientras se está produciendo todavía la reacción de enlace cruzado para conseguir la máxima adherencia y durabilidad de la tinta para la superficie. No existe ninguna capacidad para el almacenamiento a largo plazo de imágenes impresas en una forma sin reacción.

El documento WO 99/56948 da a conocer un procedimiento para imprimir una tinta o capa de tinta fundible, que comprende tintes, pigmentos u otros colorantes. La imagen se imprime sobre una sustancia a una temperatura relativamente baja, de modo que la tinta no sea activada sobre el medio de soporte durante el proceso de impresión. La imagen se fija en el sustrato final mediante la aplicación de calor y presión que activa la tinta. Los compuestos reactivos se pueden bloquear con agentes bloqueadores que se eliminan mediante la aplicación de calor durante la activación de la tinta.

El documento EP 0604024 da a conocer composiciones de tintas reactivas que presentan un componente de tinta base y un componente de curado que se aplican a un sustrato por separado. El componente de tinta base comprende un portador de tinta, un colorante y un constituyente susceptible de enlace cruzado. El componente de curado comprende un agente de enlace cruzado. Con la exposición del componente de base y el componente de curado, al menos una parte de la tinta es objeto de enlace cruzado para proporcionar la imagen impresa.

El documento EP 0704504 da a conocer una tinta con base de agua para la impresión por chorro de tinta, que comprende una composición líquida que contiene un material colorante y un medio de soporte líquido, en el que la tinta comprende un polímero de espesamiento del tipo reversible por calor.

El documento GB 2105735 da a conocer una composición de tinta para impresión por chorro de tinta, que comprende un medio acuoso en el que están dispersas partículas de látex de poliuretano que contiene un tinte.

El documento de Held, patente US nº 5.853.861 da a conocer un proceso de impresión digital, concretamente de impresión por chorro de tinta, para impresión directa en una materia textil y no sobre papel. La tinta contiene un portador acuoso, un pigmento y un polímero que presentan mitades moleculares funcionales de ácido, base, epoxi o hidroxilo. La materia textil es previamente tratada con una solución de un agente de enlace cruzado órgano metálico o un agente de enlace cruzado de isocianatos. Al producirse la exposición de la imagen impresa a una fuente de energía exterior, el agente de enlace cruzado reaccionará con la materia textil y el polímero en la tinta para fijar la imagen. Sin embargo, el área de la materia textil fuera de la imagen impresa reaccionará también con el agente de enlace cruzado, posiblemente creando decoloración y aspereza al tacto. Además, como en el documento de Traubel *et al.*, patente US nº 5.556.935, los agentes de enlace cruzado no son bloqueados por la reacción. Por lo tanto, la vida del agente de enlace cruzado en solución y sobre la tela se reduce en gran medida. La pérdida continua de grupos reactivos lleva, a la larga, a una materia textil que es inactiva con respecto al enlace cruzado.

Varias tintas destinadas a su utilización en impresoras de chorro de tinta son conocidas en la técnica anterior. Las tintas basadas en disolventes, incluyendo las tintas acuosas y no acuosas, son bien conocidas. Las tintas basadas en disolventes se pueden imprimir utilizando cabezas de impresión accionadas por medios piezoeléctricos. Las imágenes se forman por la eyección de gotículas de tinta sobre una superficie receptora y su posterior eliminación, mediante evaporación o difusión, de uno o todos los disolventes. Las tintas de cambio de fase son sólidas a temperatura ambiente y líquidas a las temperaturas operativas elevadas de un dispositivo de impresión por chorro de tinta. Las gotículas de chorro de tinta en la fase líquida son expulsadas desde el dispositivo de impresión a una temperatura operativa elevada y se solidifican con rapidez cuando se ponen en contacto con la superficie de un sustrato para formar el motivo predeterminado. Los dispositivos de chorro de burbujas o térmicos utilizan elementos calefactores en el interior del dispositivo de impresión para crear burbujas de vapor instantáneas e impulsar la tinta para formar pequeñas gotículas desde la cabeza de impresión y formar una imagen orientada de forma por medios digitales. Los dispositivos de chorro de tinta continuos utilizan tinta de impresión con características de carga y con un flujo continuo de gotículas de

tinta a través del transductor de impresión. Controlando la polaridad de un electrodo antes de que la boquilla emisora determine si se expulsa una gotícula de tinta particular, o no, y por lo tanto, si se forma una imagen. La presente invención es adecuada para cualquiera de las tecnologías de impresión anteriores.

- 5 Otro objetivo de la presente invención es presentar un procedimiento de impresión que utiliza un sistema de tintas reactivas, que es un líquido a la temperatura a la que opera el dispositivo de impresión. El sistema de tinta es un sistema de emulsión o similar a la emulsión, de tal modo que el sistema de la tinta es estable durante el almacenamiento y la impresión según los procesos aquí descritos. Las características que han de considerarse al preparar el sistema de la tinta incluyen, sin limitación, el tamaño de la partícula y la distribución de tamaños de las partículas, el valor del pH, la densidad óptica, la densidad de carga, la viscosidad y la energía superficial.

Sumario de la invención

- 15 La presente invención se refiere a un proceso de creación de imágenes digitales en el que una imagen se imprime sobre un sustrato directamente o a través de una etapa de transferencia, y está permanentemente ligada a dicho sustrato. Más concretamente, se presenta un procedimiento de impresión digital utilizando tinta reactiva líquida y con el empleo de una impresora de chorro de tinta. La tinta reactiva está constituida por al menos un agente colorante, un ligante y al menos una especie reactiva capaz de enlace cruzado mediante una segunda especie para aglutinar/realizar un enlace cruzado del agente colorante en un sustrato final, tal como una materia textil.

- 20 La primera especie reactiva es un compuesto nucleofílico capaz de enlace cruzado a través de hidrógeno activo que contiene grupos, tal como amina, amido, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, uretano o grupos de urea o grupos funcionales que se pueden convertir en grupos funcionales que contienen hidrógeno activo, tales como derivados del ácido carboxílico (por ejemplo, grupos de anhídridos). Preferentemente, los componentes de la tinta tales como colorantes, aditivos de vehículos y otros aditivos funcionan también como compuestos reactivos nucleofílicos para reacción. Además, un sustrato final que contiene hidrógeno activo, tal como grupos hidroxílicos (algodón), grupos amino (seda) grupos ortiol (lana) pueden contribuir a este proceso ligante y proporcionar sitios ligantes adicionales para la imagen final. Las imágenes así obtenidas tienen excelente permanencia de color para lavado y abrasión.

- 30 La segunda especie reactiva es un agente de enlace cruzado electrofílico, que es capaz de establecer un enlace cruzado con los anteriores compuestos nucleofílicos mediante abstracción de su hidrógeno activo. Los agentes de enlace cruzado preferidos son isocianatos, epóxidos y otros agentes de enlaces cruzados electrofílicos.

- 35 Los ingredientes y compuestos de uno o ambos grupos químicos reactivos forman una emulsión estable o un sistema similar a la emulsión. Se puede utilizar un depósito separado de uno o ambos componentes reactivos.

- 40 Para impedir una reacción prematura o indeseada, los grupos funcionales nucleofílicos y/o electrofílicos están protegidos mediante bloqueo químico con agentes bloqueadores o mediante una barrera física tal como agentes encapsuladores. Con dicha protección, la segunda especie reactiva puede estar presente con la primera en el propio enlace o se puede imprimir sobre la misma área que la primera especie reactiva procedente de un depósito de tinta separado. Los agentes protectores se pueden eliminar después de la impresión mediante la aplicación de energía o calor.

- 45 La imagen se imprime directamente sobre el sustrato final o se puede imprimir sobre un sustrato intermedio, tal como papel y posteriormente transferida. La fijación de la tinta en el sustrato se realiza haciendo reaccionar los agentes en la tinta, eliminando los agentes de bloqueo mediante la aplicación de energía, tal como calor y/o presión. Puesto que la fijación es independiente del proceso de impresión, las imágenes se pueden almacenar durante largos periodos de tiempo antes de la activación. La incorporación de todos los compuestos reactivos necesarios en la imagen impresa frente a la aplicación de una o ambas especies reactivas al sustrato final permite una amplia selección de sustratos preferidos incluyendo, sin limitación, las materias textiles. Además, proporciona una fijación superior sobre la superficie del sustrato, puesto que los colorantes son más profundamente rodeados por los compuestos reactivos durante el proceso de aglutinación/enlace cruzado.

Descripción de las formas de realización preferidas

- 55 La tinta reactiva para la impresión por chorro de tinta contiene uno o más colorantes, ligantes y compuestos de uno o dos grupos químicos reactivos: un primer compuesto de enlace cruzado nucleofílico y un segundo agente de enlace cruzado electrofílico. Uno cualquiera o ambos grupos reactivos comprenden un agente de bloqueo para inhibir la reacción entre los dos compuestos reactivos hasta la eliminación por la aplicación de energía, tal como calor. Se puede incluir también humectantes, aditivos y codisolventes. Estos ingredientes y los compuestos desde uno o ambos grupos químicos reactivos puede disolverse, dispersarse, emulsificarse o mezclarse para formar una emulsión estable o sistema similar a una emulsión. Se puede utilizar también un depósito separado de uno o ambos componentes reactivos.

- 65 Se puede utilizar impresoras que usen varios procesos para imprimir tintas líquidas de color. En una forma de realización preferida de la presente invención, una impresora de chorro de tinta, tal como una impresora de chorro de tinta piezoeléctrica o de cambio de fase, imprime una imagen digital con dichas tintas de color reactivas. Según una forma de realización de la invención, una impresora de chorro de tinta imprime primero una imagen de tinta diseñada por ordenador sobre un medio de soporte de transferencia, que puede ser papel.

Si la imagen ha de transferirse a un sustrato final, el medio de soporte puede contener un recubrimiento de liberación de tinta tal como silicona, fluorocarbonos, etc. En una forma de realización preferida, se puede aplicar al medio de soporte un depósito separado de material de liberación constituido por polímero termoplástico, cera, plastificador, fluido de liberación, etc. Estos materiales de liberación no están solamente diseñados para liberar tinta, sino también para aumentar la penetración y fijación en el sustrato final. Por lo tanto, uno o ambos componentes reactivos se puede incluir también en el material de liberación.

Para mejorar la aceptación de la tinta en el medio de soporte, particularmente en medios hidrofóbicos, la superficie puede contener una capa receptora con alta capacidad de absorción y gran afinidad a los portadores de tinta, permitiendo así un secado rápido/solidificación de las gotas de tinta impresa.

La impresión se realiza a una temperatura suficiente para imprimir la tinta sin necesidad de activar la operación de aglutinar y/o proporcionar enlace cruzado de los grupos químicos reactivos, dentro de la materia impresa o entre la impresión y el medio de soporte. Se aplica una más alta temperatura, preferentemente bajo presión, para activar y fijar permanentemente la tinta en el sustrato del medio de soporte o para transferir la imagen desde el sustrato intermedio o fijar permanentemente la imagen en el sustrato final. Para realizar la transferencia, se puede utilizar una prensa de calor. Se aplica una presión adecuada durante el proceso de transferencia para garantizar el contacto superficial adecuado del medio de soporte y el sustrato final. La tinta se aglutina permanentemente con el sustrato final por medio de la fijación de componentes reactivos dentro del propio material de la imagen y/o entre el sustrato final y el material de imagen. De esta manera, la imagen queda permanentemente incorporada al sustrato y se puede conseguir una excelente durabilidad para la imagen diseñada final.

La operación de aglutinación y/o enlace cruzado de las imágenes de color de la presente invención se proporciona por la reacción entre los compuestos seleccionados desde cada uno de dos grupos químicos. El primer grupo comprende compuestos con grupos funcionales nucleofílicos que contienen hidrógeno activo, tales como amino, amido, ácido carboxílico, hidroxilo, itol, uretano y grupos de ureas. Son también adecuados compuestos con grupos funcionales de hidrógeno activo después de un proceso de conversión, tal como derivados del ácido carboxílico (cloruro de acilo, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico y grupos de carboxiamidas) que se puede hidrolizar de nuevo para un ácido carboxílico a través de una reacción de transferencia de acilos. Un grupo preferido de compuestos que comprenden grupos hidroxilo se refiere a continuación como polioles.

El segundo grupo comprende compuestos con grupos de enlaces cruzados electrofílicos capaces de reaccionar con hidrógeno activo. Dichos grupos reactivos incluyen isocianato, epoxi, ácido carboxílico y derivados; agentes de enlace cruzados, tales como los quelatos orgánicos de titanio, aluminio, zinc, circonio o cromo y agentes de acoplamiento de silanos. Un conjunto preferido de compuestos, que comprenden grupos de isocianatos, se refiere como poliisocianatos.

Preferentemente, los otros componentes de la tinta, tales como colorantes, ligantes, humectantes, cosolventes, surfactantes, etc., contendrán sitios químicamente reactivos, preferentemente con funcionalidad de hidrógeno activo, que permite la función de ligante permanente de cada componente de la imagen. El sustrato final puede contener sitios químicamente reactivos, tales como funcionalidad de hidrógeno activo, que permiten el 'injerto' de la imagen con el sustrato final.

Muchos de estos grupos funcionales reactivos son muy reactivos a temperatura ambiente e iniciarán el curado por simple contacto. Para impedir una reacción prematura o indeseada, los grupos funcionales de compuestos susceptibles de enlace cruzado y/o agentes de enlaces cruzados pueden protegerse mediante bloqueo químico con agentes bloqueadores o mediante barrera física tal como agentes encapsuladores. Los agentes protectores son preferentemente eliminados mediante un proceso de iniciación mediante la aplicación de energía o calor. Otro proceso de iniciación puede incluir, sin limitación, radiación, reacción química, presión y/o sus combinaciones.

Las tintas de chorro son de tres tipos básicos: acuosas, no acuosas y de fusión en caliente. Las tintas más comunes para impresoras de chorro de tinta de tipo 'goteo bajo demanda' para salida de calidad de oficina son tintas con base acuosa, mientras que las tintas no acuosas son predominantes para impresoras de chorro de tinta continuo, particularmente para etiquetado industrial. Las tintas de cambio de fase o de fusión en caliente se suelen utilizar en impresoras de chorro de tinta de 'goteo bajo demanda' y están basadas en ceras/resinas. La formulación de la tinta para la presente invención se puede basar en cualquiera de estos tipos básicos de tinta para impresoras de chorro de tinta.

En una forma de realización preferida, la tinta contiene colorantes, ligante, humectantes, codisolventes, surfactantes o emulsificadores y compuestos reactivos de polioles y poliisocianatos. Poliol y/o poliisocianato adicional se puede almacenar en otro depósito de tinta. En una forma de realización alternativa, todos los polioles están contenidos en la tinta, mientras que todos los poliisocianatos están almacenados por separado en otro depósito de tinta.

Los compuestos de poliisocianatos y de polioles son preferidos por tener una funcionalidad media entre dos y cuatro. La relación global de los equivalentes de grupos de isocianatos a los equivalentes de grupos de hidrógeno activo puede variar desde 1:2 a 10:1 y preferentemente de 1:1 a 2:1.

En general, estos compuestos pueden tener un peso molecular medio de 500 a 50.000 y preferentemente un peso molecular medio en el margen de 1.000 a 3.000. El peso molecular medio de la totalidad de todos los compuestos de polioles (o de isocianatos) se refieren como la suma del producto del peso molecular y la fracción en moles de cada

compuesto de polioles (o de isocianatos) en la mezcla. Una forma de realización preferida de una tinta comprende una mezcla de compuestos de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 3.000 a 10.000 y compuestos de bajo peso molecular que presentan pesos moleculares no mayores que 600.

Los polioles adecuados para uso en la presente invención pueden incluir compuestos monoméricos y/o poliméricos funcionales de hidroxilos. Polioles monoméricos preferidos incluyen compuestos funcionales de hidroxilos tales como glicerol, neopentil glicol, trimetilol propano, etil butil propanodiol, trimetritol etano y pentaeritritol. Los polioles poliméricos preferidos incluyen polímeros funcionales de hidroxilos tales como glicoles de polialquilenos; polioles de poliéster, polioles acrílicos y polioles de poliuretano.

Poliisocianatos adecuados para la presente invención incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Particularmente preferidos son los poliisocianatos alifáticos. Ejemplos de dichos poliisocianatos incluyen diisocianato de tetrametileno y diisocianato de exametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, 4,4'-metileno bis (ciclohexil isocianato), isomérico bis(isocianato metil)-bencenos/toluenos, 1,4-isocianato metilo) ciclohexano y compuestos similares. Dichos poliisocianatos alifáticos se pueden utilizar solos o en una mezcla con uno o más de los poliisocianatos alifáticos antes citados.

Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados para la presente invención son 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, mezclas comerciales de 2,4 y 2,6-tolueno diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, diisocianato de dianisidieno y los diisocianatos isoméricos de benceno, sileno y naftaleno. Dichos poliisocianatos aromáticos se pueden utilizar solos o en una mezcla con otros diisocianatos aromáticos, tales como los antes citados o con los poliisocianatos alifáticos antes indicados.

En lugar de poliisocianatos, se pueden utilizar poliisotiocianatos o compuestos que contengan grupos de isocianatos y de isotiocianatos. Ejemplos específicos incluyen diisotiocianato de hexametileno, diisotiocianato de tetrametileno, y diisotiocianato de 2,4-2,6-tolueno.

Se pueden utilizar agentes bloqueadores químicos para impedir la reacción prematura de los poliisocianatos y polioles. Los agentes bloqueadores químicos reaccionan, de forma reversible, con el grupo funcional reactivo. Dichos agentes bloqueadores se pueden eliminar mediante medios térmicos, químicos, radiación, presión u otros medios, incluyendo otras aplicaciones de energía. Se pueden emplear agentes bloqueadores térmicamente lábiles. En una aplicación típica, los agentes bloqueadores se eliminan o "desbloquean" en el margen de 60 a 220°C y el agente bloqueador se elige consecuentemente. Las temperaturas de desbloqueo menores que 60°C no suelen proporcionar estabilidad de almacenamiento adecuada para la tinta o para la imagen impresa no activada.

La temperatura requerida para eliminar los agentes protectores para estos grupos químicos debe ser mayor que la temperatura a la cual se produce la impresión sobre el soporte intermedio. Las temperaturas de termotransferencia pueden estar en el margen de 175 a 220°C y por lo tanto, la temperatura de desbloqueo debe estar en esta temperatura o por debajo de ella. Además, temperaturas de desbloqueo más elevadas que 220°C son indeseables puesto que las temperaturas elevadas a, o por encima de, este nivel pueden dañar el sustrato final durante la termotransferencia. Preferentemente, la reacción de desbloqueo se produce a la aplicación de calor entre 90°C y 200°C. Para sistemas de tintas de cambio de fase, se necesita una temperatura de desbloqueo en el margen de 175 a 220°C, debido al calor al que se mantiene la tinta en el depósito de tinta, que suele ser desde 100°C a 150°C.

Los agentes bloqueadores térmicamente lábiles comunes, para grupos reactivos de isocianatos, incluyen fenoles y fenoles sustituidos, alcoholes y alcoholes sustituidos, ioles, lactams tales como α -pirrolidona, ϵ -caprolactam, mercaptams, amidas ácidas primarias y secundarias, imidas, aminas aromáticas y alifáticas, compuestos de metilenos activos, oximas de aldehidos y cetonas y sales del ácido sulfuroso.

Los agentes bloqueadores se suelen utilizar en la protección de grupos aminos durante la síntesis de aminoácidos. Dichos agentes bloqueadores son también de utilidad en la protección de grupos de hidroxilos y tioles. Los grupos protectores comunes incluyen el grupo de benziloxycarbonilo (también conocido como el grupo carbobenzo-xi, Cbz), introducido mediante reacción con un benzil haloformato, tal como cloroformato de benzilo o bromoformato de benzilo; el grupo de butoxycarbonilos terciarios (Boc), introducido por reacción con di-t-butil dicarbonato, 2-(butoxycarboniloxiimino)-2-fenilacetronitrilo, 1-(t-butoxycarbonilo) imidizol o 1-(t-butoxycarbonilo)-2-t-butilo-3-metilo-4-imidazolidinona y el grupo de amiloxycarbonilos terciarios, introducidos mediante reacción con di-t-amil dicarbonato. Procedimientos típicos de eliminación de estos grupos protectores incluyen hidrogenación, ácidos, bases, etc.

Un agente bloqueador preferido es el grupo de protección Boc. Este grupo de protección es estable a pH neutro a alcalino y proporciona solubilidad en disolventes orgánicos. Además, el grupo Boc se obtiene a partir de indoles y pirroles en condiciones limpias y en alto rendimiento mediante una termólisis simple que comienza a 150°C (Rawal *et al*, Tetrahedron Letters, Vol. 26, nº 50, páginas 6141-6142, 1985).

La tinta puede incluir catalizadores para la reacción de enlace cruzado de poliisocianato/poliol. Ejemplos de dicho catalizadores incluyen aminas terciarias, tales como trietilamino, trietilenodiamina, hexahidro-N,N'-dimetil amilina, tribenzilamina, N-metil-piperidina, N,N'-dimetilpiperacina; hidróxidos metálicos de tierras alcalinas o de álcali; iones de metales pesados, tales como hierro (III), manganeso (III), vanadio (V) o sales metálicas tales como oleato de plomo,

plomo-2- etilexanoato, zinc (II) octanoato, naftenato de cobalto y plomo, zinc (II)-etilhexanoato, dilaurato de dibutilita, diacetato de dibutilina y también compuestos de bismuto, antimonio y arsénico, por ejemplo, tributil arsénico, óxido de trietilestilbeno o fenildicloroestilbeno.

5 La tinta puede contener pigmentos o colorantes orgánicos y/o inorgánicos, cualquiera de los cuales puede referirse en la presente como colorantes. Se puede utilizar casi cualquier material que prestare color y que pueda transportarse por el portador líquido a través de las boquillas de impresoras de chorro de tinta. Colorantes preferidos son solubles en el portador de tinta o dispersados en el portador para formar una emulsión estable o coloide con muy pequeño tamaño de partículas requerido para el transporte a través del dispositivo de chorro de tinta. El tamaño de partícula
10 medio del colorante, en el sistema de tinta emulsificada, suele variar desde unos pocos nanómetros a varios micrones y preferentemente, desde 0,005 a menos de 1 micrón de diámetro. Durante el proceso de fijación de imagen, se pueden ligar colorantes mediante captación física dentro de la imagen debido a un proceso ligante/enlace cruzado de los compuestos de imágenes reactivos.

15 Sin embargo, en el caso de colorantes solubles en agua, la permanencia del color en el papel superior cuando los colorantes están también ligados mediante enlaces químicos/enlaces cruzados con componentes de la tinta o con el sustrato final. Materiales preferidos son colorantes que contengan grupos funcionales de hidrógeno activo capaces de participar en el proceso de enlace químico/enlace cruzado. Dichos colorantes pueden estar protegidos con agentes bloqueadores.

20 Se presenta un nuevo procedimiento para preparar dichos colorantes funcionales de hidrógeno activo. Los colorantes reactivos son una clase de colorantes que contienen grupos funcionales reactivos con fibras capaces de formar enlaces covalentes con sitios nucleofílicos en fibras textiles. En un procedimiento preferido de esta invención, colorantes mono-, bi- y polifuncionales reactivos pueden formar injertos, enlaces cruzados o copolímeros con componentes
25 de la tinta con múltiples sitios nucleofílicos. La componente de tinta de polihidroxilo funcional y la cantidad de colorante reactivo fijado es tal que una funcionalidad de hidroxilo adecuada permanece para solubilidad en agua y la participación en la aglutinación/enlace cruzado de la tinta reactiva.

La tinta puede contener, además, una componente ligante. Típicamente, el ligante de tinta es la “cola” que mantiene
30 la tinta sobre el sustrato. Los ligantes pueden ser una resina única o una combinación compleja de resinas, plastificadores y otros aditivos. Los ligantes impactan sobre la viscosidad del sistema y promocionan la formación de gotículas. Además, el ligante sirve para adherir el colorante a la superficie del sustrato, controlar el brillo del colorante, controlar la definición de la impresión del colorante y determinan la solubilidad en álcali de la tinta, entre otros fines. Los ligantes son preferidos para ser formadores de películas, amorfos, de bajo olor, incoloros o pálidos, transparentes. Los
35 ligantes son solubles o forman una emulsión estable o coloide en el sistema portador, donde los surfactantes, emulsificadores, humectantes y/o codisolventes se pueden utilizar en la tinta. Se puede seleccionar polímeros estructurados o aleatorios para uso como ligantes de la tinta. Los polímeros estructurados presentan una estructura de bloque, ramificada o de injerto. Particularmente preferidos son ligantes funcionales de hidrógeno activo que pueden participar en la aglutinación/enlace cruzado de la tinta reactiva. Estos grupos reactivos pueden protegerse con agentes bloqueantes.

40 Las formulaciones de tintas acuosas contienen agua como el portador de tinta mayoritario. Por lo tanto, los ligantes utilizados en formulaciones de tintas acuosas deben ser polímeros y copolímeros solubles en agua, dispersables o emulsificables. Ejemplos de dichos ligantes incluyen ácidos y sales fenólicas, acrílicas tales como poli(met)acrílicas, poliacrilamida, polietileno-acrilatos, resinas de vinilo tales como alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo y butiral de
45 polivinilo, polialquileno óxidos tales como óxido de polietileno y glicol de polietileno, poliamidas, poliaminas tales como polivinilpiridina, polivinilpirrolidona, polivinilamina y polietilenoimina, derivados de la celulosa tales como nitrocelulosa, etil celulosa, etil-hidroximetil-celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato propionato de celulosa y carboximetil-celulosa de sodio.

50 Otros aditivos de tintas acuosas, tales como humectantes miscibles en agua, codisolventes, agentes humectantes, emulsificadores, solubilizadores, agentes de carga y dispersantes se pueden emplear para ayudar a crear una emulsión estable o coloide de componentes hidrofóbicos en la tinta, adecuados para uno u otro de los sistemas de impresión antes citados. Los codisolventes pueden servir para varias funciones. Actúan como humectantes, es decir, ayudan a reducir al mínimo la evaporación de agua e impedir la cristalización del colorante/pigmento en el interior de la boquilla de
55 chorro de tinta. Los codisolventes ayudan, además, a controlar la viscosidad y la tensión superficial de las tintas que son dos parámetros muy importantes. Los codisolventes preferidos, utilizados en esta invención incluyen, sin limitación, a N-metilpirrolidona/pirrolidinona y glicoles, particularmente etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, etc. así como los éteres de tales glicoles, particularmente éteres de mono-alquilo. En general, los éteres de cadena recta son agentes reductores de la viscosidad más eficaces que los isómeros de cadena ramificada y su eficacia aumenta con el
60 incremento del número de átomos de carbono en los grupos alkoxi.

Los codisolventes correctamente seleccionados pueden mejorar la solubilidad de algunos colorantes produciendo, de este modo, tintas más estables. Además, el uso de codisolventes, con temperatura de ebullición relativamente más baja que el agua pueden ayudar también a mejorar la estabilidad del sistema de tintas de emulsión para sistema térmico
65 o de chorro de tinta de burbujas. Dichos codisolventes permiten la formación rápida de burbujas vaporizadas y por lo tanto, impiden la descomposición de partículas de emulsión por el calor producido por los elementos calefactores e impiden que se desbloqueen los ingredientes bloqueados en la tinta por el calor durante el proceso de impresión. Ejemplos de dichos codisolventes incluyen 1-metoxi-2-propanol, iso-propanol y éster de iso-metil butil vinilo.

Los agentes humectantes pueden incluir compuestos tales como alcanolamidas de ácidos grasos, aductos de oxietileno a partir de aminas grasas o alcoholes grasos. Otras modificaciones de la tensión superficial y/o modificadores interfaciales incluyen, sin limitación, a di-trietanoamina, óxido de amina, éster de alquil/graso sulfonado y éster de fosfato de alquil/aromático.

5

Los dispersantes de colorantes/pigmentos con base acuosa comunes incluyen compuestos tales como sulfonatos de lignina, éteres de poliglicoles de alcoholes grasos y ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, ácidos sulfónicos de naftaleno. Algunos dispersantes son ácidos o bases poliméricos, que actúan como electrolitos en solución acuosa en la presencia de los contraiones adecuados. Dichos polielectrolitos proporcionan estabilización electrostática así como es-
térica de partículas dispersas en la emulsión. Además, suministran a la tinta características de carga en construcción de
tinta de chorro continua. Ejemplos de poliacidos incluyen polisacáridos tales como ácido polialquílico y carboximetil
celulosa de sodio; poliacrilatos tales como ácido poliacrílico, copolímeros de estireno-acrilatos; polisulfonatos tales
como ácido polivinilsulfónico, copolímeros de estireno-sulfonato; polifosfatos tales como ácido polimetafosfórico;
ácidos polidibásicos (o anhídridos hidrolizados) tales como copolímeros de ácido etireno-maléico; ácidos politribási-
cos tales como copolímeros de ácido acrílico-ácido maléico. Ejemplos de polibases incluyen poliaminas, tales como
polivinilamina, polietilenoimina-poli-(4 vinilpiridina); sales amónicas policauternarias tales como poli-(4-vinil-N-do-
decilpiridinio). Polielectrolitos anfotéricos pueden obtenerse mediante la copolimerización de monómeros acrílicos y
básicos adecuados, por ejemplo, ácido metacrílico y piridina de vinilo.

10

15

20

La tinta acuosa contiene, además, modificadores del pH; productos químicos anti-espumantes tales como emulsio-
nes de aceite de silicona; agentes de control de la fusión; inhibidores de la corrosión, fungicidas, agentes anticongela-
ción, tales como etilenoglicol, propilenoglicol, glicerol o sorbitol; antioxidantes y estabilizadores de luz UV.

25

Los aditivos de tintas acuosas, antes citados, contienen preferentemente grupos funcionales reactivos para mejorar
la resistencia al agua de la imagen final, puesto que dichos aditivos son sustancias hidrofílicas. Preferentemente son
surfactantes con grupos funcionales de hidrógeno activo. Dichos grupos pueden estar protegidos con agentes bloquea-
dores.

30

Para formulaciones de tinta no acuosas, el portador puede estar basado en disolventes orgánicos, tales como hi-
drocarburo, alcohol, éteres de glicol, ésteres de glicol, cetona o disolventes de éster. Como alternativa, el portador
puede estar basado en aceites de secado o no secado sintéticos o naturales. Preferentemente han de utilizarse portado-
res reactivos con grupos funcionales nucleofílicos que contienen hidrógeno activo para mejorar la reactividad y para
reducir el porcentaje de sólidos. Los ligantes utilizados en dichas tintas deben ser solubles o emulsificables en estos
portadores. El ligante de la tinta puede incluir resinas, plastificadores y ceras. Las resinas típicas incluyen resinas fenó-
licas, resinas fenólicas modificadas por rosina, resinas alquílicas, resinas de hidrocarbonadas, resinas de poliestireno
y copolímeros, resinas de terpeno, resinas de silicona, resinas de formaldehído de urea alquiladas, resinas de melani-
na-formaldehído de alquilo, resinas de poliamidas y poliimidas, caucho clorado y caucho ciclizado, resinas de vinilo,
resinas de cetona, resinas acrílicas, resinas de epóxidos, resinas de poliuretano y resinas de derivados de celulosa.
Otros aditivos incluyen surfactantes, dispersantes, antioxidantes, estabilizadores de luz y catalizadores de aceites de
secado.

35

40

45

Para el cambio de fase, o formulaciones de tinta de masa fundida caliente, se utilizan portadores de masa fundida
caliente con combinaciones de resinas de masa fundida caliente, cera o materiales similares a la cera, agentes tacki-
ficantes y plastificadores. Estos materiales son sólidos en forma a la temperatura ambiente, pero se hacen líquidos a
la temperatura en que funciona la impresora, que suele estar comprendida entre 50 y 150°C. Ejemplos de portadores
de tintas de cambio de fases incluyen parafinas, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de ésteres, ácidos
grasos, alcoholes grasos, amidas grasas (normalmente una cera mono-amida y resina tetra-amidas, materiales de sul-
fonamidas, materiales resinosos fabricados a partir de fuentes naturales diferentes (ésteres de rosina y resinas de aceite
líquidas) y numerosas resinas sintéticas, oligómeros, polímeros y copolímeros. Una resina de tetraamida preferida es
un ácido de dímero basado en tetra-amida que es el producto de la reacción del ácido de dímero, diamina de etileno y
ácido esteárico. Una resina tackificadora preferida es el éster de glicerol de ácido abiético hidrogenado. Otros aditivos
pueden incluir ligantes, modificadores de la viscosidad, estabilizadores de la luz, antioxidantes y similares.

50

55

En la presente invención, la viscosidad de la tinta necesita controlarse estrictamente para permitir que la tinta
imprima a través del dispositivo de impresión de chorro de tinta. El valor de la viscosidad de la tinta debe estar en
el margen desde 1×10^{-3} a 3×10^{-2} Pa.s (1-30 cps) y preferentemente dentro un margen de 3×10^{-3} a 1×10^{-2} Pa.s
(3-10 cps). La tinta viscosa fuera del margen puede dar lugar a dificultades de impresión, formación deficiente en
tamaño/forma de gotículas y control y/o orificios de impresión dañados.

60

65

Los surfactantes son muy importantes en los procesos de humectación, emulsificación, solubilización, formación
de gotas de tinta y control o modificación de la energía superficial. Los surfactantes utilizados para crear una emulsión
del tipo de aceite en agua pueden incluir surfactantes ainónicos, catiónicos, noniónicos y anfotéricos con diversos
valores de peso molecular. Los surfactantes utilizados para el sistema de tintas de emulsión con base no acuosa son
preferentemente del tipo no iónico. Dependiendo de los valores específicos de HLB (equilibrio hidrofílico-lipofílico)
algunos surfactantes se pueden denominar también agentes emulsificantes o emulsificadores. Los surfactantes de alto
valor HLB se suelen utilizar para emulsionar aceite en agua o tipo acuoso de sistemas, mientras que los surfactantes
de bajo valor HLB se pueden utilizar para crear un tipo de agua en aceite o no acuoso de sistemas de emulsión.

Cuando la concentración de surfactante/emulsificador en un portador líquido excede su concentración crítica en micelas (CMC), las moléculas del surfactante/emulsificador comienzan a agregarse. La agregación de surfactantes/emulsificador, junto con otros ingredientes, forma micelas o micelas inversas, dependiendo de que la fase de portador principal sea acuosa o no acuosa, con una estructura típica de agregados o partículas de ingredientes no solubles rodeados por una capa de moléculas de surfactantes/emulsificadores. Un sistema homogéneo, pero multifase es, por lo tanto, generado con gotículas pequeñas, pero aisladas, de micelas que transportan colorantes, ligantes, codisolventes miscibles o no miscibles y/o humectantes, aditivos, etc. en el interior de la estructura de micelas y en suspensión en la fase de portador principal para impedir una agregación o separación de fases adicional. Estas partículas de micelas son suficientemente pequeñas para crear un líquido de flujo libre aplicable en la impresión de chorro de tinta sin ocluir el mecanismo de impresión y también proteger los ingredientes, especialmente los materiales sensibles al calor en el interior de las partículas de micelas que presentan un contacto directo entre sí y/o que presentan un contacto directo con los mecanismos de impresión, tales como un elemento calefactor en impresión térmica o de chorro de tinta de burbujas. Los ingredientes no solubles y no miscibles utilizados en la aplicación se pueden estabilizar, por lo tanto, con una concentración utilizable.

Para poder crear un sistema de tinta coloidal o de emulsión estable, al menos se debe utilizar un surfactante/emulsificador. Además, se pueden emplear múltiples surfactantes/emulsificadores con combinación para mejorar todavía más la protección, estabilidad, características de flujo y rendimiento de impresión en tanto que dicho material no presente ningún impacto negativo sobre los ingredientes reactivos durante los procesos de generación de imágenes y almacenamiento. Además, dependiendo del valor de CMC, valor de HLB y otras características del surfactante/emulsificador, se pueden emplear diferentes concentraciones para obtener el mejor rendimiento del sistema de la tinta correspondiente a un mecanismo de impresión concreto.

Ejemplos de surfactantes y emulsificadores incluyen surfactantes no iónicos de alcohol de poliéster de alquilarilo, tal como la serie Tritón X (octilfenoxipolietoxietanol); surfactantes no iónicos de etoxilatos de alquilamina tales como serie Tritón FW, Tritón CF-10 y Tergitol (Union Carbide Chemicals); productos de polisorbatos tales como Tween (ICI Chemical and Polymers); surfactantes de polialquileño y polialquileño modificado, tal como surfactantes Silwet (copolímero de polidimetilsioxano) y surfactantes de CoatOSil de OSI Specialities; surfactantes no iónicos de alcoxilatos de alcohol, tales como Renex, BRU y Ukanil; productos de ésteres de Sorbitano, tales como Span y Ariacel; productos de PFG/ésteres alcoxilados, tales como surfactantes Tween, Atlas, Myrj y Cirrasol de ICI Chemicals and Polymers; productos de alcoholes insaturados tales como surfactantes de serie de sulfinoles de Air Products Co., productos surfactantes de ésteres de ácido fosfórico de alquilo, tales como fosfato ácido de amilo, Chemphos TR-421; óxido de amina de alquilo tal como la serie Chemoxide de Chemron Corporation; surfactantes de sarcosinato aniónico tal como la serie Hamposyl de Hampshire Chemical Corporation; surfactantes no iónicos de ésteres de glicoles o ésteres de poliglicoles, tales como la serie Hodag de Calgene Chemical, Alphenate (Henkel-Nopco), Solegal W (Hoechst AG), Emultex (Auschem SpA) y

Surfactantes de glicoles de polietileno tales como Newkalgen de Takemoto Oil and Fat Co., y otros surfactantes comerciales conocidos para los expertos en la materia.

Además de crear una emulsión estable del sistema de tinta coloidal, los surfactantes se utilizan, además, para control de la tensión superficial o energía superficial. En el caso acuoso o no acuoso, la tensión superficial de la tinta final debe variar desde 2×10^{-2} a $5,5 \times 10^{-2}$ N/m (20 dinas/cm a 55 dinas/cm) y preferentemente, desde $3,5 \times 10^{-2}$ a $4,5 \times 10^{-2}$ N/m (35 dinas/cm a 45 dinas/cm).

El sustrato de transferencia final puede incluir plásticos, metales, madera, vidrio, cerámica, papel o materiales textiles. Preferentemente son materiales textiles que incluyen materiales tales como algodón, acetato de celulosa secundario, rayón, lana, seda y poliamidas tales como nylon 6, nylon 66 o nylon 12. Los sustratos deben ser capaces de soportar la temperatura de termotransferencia sin deformación, fusión ni degradación. El sustrato final puede contener compuestos que presenten grupos que contengan hidrógeno activo o presenten un recubrimiento superficial que contengan dichos grupos. El injerto químico se consigue mediante la co-polimerización entre los componentes de la capa de tinta y el material de sustrato final, dando lugar a estabilidad y durabilidad superiores.

Tinta térmicamente expansible se puede obtener en la que la tinta y/o el medio soporte comprenden un agente de expansión. La expansión y el enlace cruzado simultáneos proporcionan una imagen tridimensional que está permanentemente ligada al sustrato. La altura de la imagen depende de la concentración de agente de expansión, la temperatura y la presión aplicadas durante la impresión de termotransferencia.

Agentes de expansión preferibles incluyen los que se descomponen al calentarse a productos gaseosos de liberación que hacen que se expanda la tinta. Dichos agentes de expansión, conocidos como agentes de soplado químico incluyen agentes de expansión orgánicos, tales como compuestos de azo, que incluyen azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida y diazoaminobenzeno, compuestos nitrosos tales como N,N'-dinitrosopentametenotetramina, N, N'-dinitroso-N, N'-dimetilteftalamida, hidrazida de sulfónido tales como hidrazida de benceno sulfonido, hidrazina de p-toluenosulfonilo, azida de p-toluenosulfonilo, amida de hidrazolcarbonato, hidrazona de acetona-p-sulfonilo y agentes de expansión inorgánicos tales como bicarbonato sódico, carbonato amónico y bicarbonato amónico. Dichos agentes de expansión se pueden disolver o dispersar en la tinta coloreada, en un depósito de tinta separado, recubierto sobre el medio de soporte intermedio o una combinación de los anteriores.

ES 2 267 529 T3

Como alternativa, se puede fabricar tinta térmicamente expansible mediante el uso de hidrocarburos volátiles encapsulados en una microesfera que se rompe a la aplicación de calor. Los productos gaseosos liberados expanden la tinta. Estas microcápsulas térmicamente expansibles están compuestas por un hidrocarburo, que es volátil a baja temperatura, situado dentro de una pared de resina termoplástica. Ejemplos de hidrocarburos adecuados para practicar la presente invención son cloruro de metilo, bromuro de metilo, tricloroetano, dicloroetano, n-butano, n-heptano, n-propano, n-hexano, n-pentano, isobutano, isofetano, neopentano, éter de petróleo y hidrocarburos alifáticos que contienen flúor tales como Freón o una mezcla de ellos.

Materiales que son adecuados para formar la pared de la microcápsula térmicamente expansible incluyen polímeros de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, policarbonato, metil metacrilato, etil acrilato y acetato de vinilo, copolímeros de estos monómeros y mezclas de los polímeros de los copolímeros. Se puede usar un agente de enlaces cruzados como apropiado.

Las microcápsulas pueden estar dispersas o emulsificadas en una tinta coloreada, en un depósito de tinta separado, recubiertos por el medio de soporte intermedio o una combinación de lo anterior. El diámetro de la microcápsula térmicamente expandida está en el margen de $0,1-20 \times 10^{-6}$ cm (0,1-20 micrones) y preferentemente dentro de un intervalo de $0,1$ a 5×10^{-6} cm (0,1-5 micrones) y más preferentemente un intervalo de $0,1-1 \times 10^{-6}$ cm (0,1-1 micrones).

Propiedades típicas para tintas con base acuosa y no acuosa

Propiedad a 25°C

Viscosidad	1×10^{-3} - 2×10^{-2} Pas (1-20 cP)
Tensión superficial	20-50 N/m
Conductividad	$200 \mu\text{S}/\text{cm}$ -5 mS/cm
pH	3-10
Tamaño de partículas	$<1 \times 10^{-6}$ cm (< 1 micrón)

Propiedades típicas de una tinta de cambio de fase

Tg	Por debajo de ambiente
Punto de fusión	100-130°C
Viscosidad	$<2 \times 10^{-2}$ Pa.s (< 20 cps) a 130°C
Tensión superficial	40 N/m
Número de Gardner	2 +

Ejemplo 1

Composición de la tinta

Componente	(% en peso)
Poliisocianato	2-40
Poliol	5-85
Catalizador	0,1-2
Colorante	0,5-10
Dispersante y/o surfactante	0-30
Ligante	0-20
Disolvente o codisolvente	0-30
Portador	0-90

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para impresión digital, que comprende las etapas siguientes:

- a. preparar una tinta líquida que sea un líquido a la temperatura ambiente, comprendiendo dicha tinta líquida un colorante, por lo menos un compuesto que presente, por lo menos, un grupo funcional que reaccione con el hidrógeno activo, y por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que contenga hidrógeno activo o por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional disponible para la conversión en un grupo que contenga hidrógeno activo y por lo menos un agente bloqueador que, durante las operaciones de almacenamiento e impresión de dicha tinta líquida impida una reacción entre dicho por lo menos un compuesto que tenga por lo menos un grupo funcional que reaccione con hidrógeno activo y dicho por lo menos un compuesto que presente un grupo funcional que contenga hidrógeno activo o por lo menos un compuesto que tenga, por lo menos un grupo funcional disponible para la conversión en un grupo que contenga hidrógeno activo.
- b. alimentar una impresora digital que utilice tinta líquida con dicha tinta líquida;
- c. imprimir dicha tinta líquida en un primer sustrato para formar una imagen sobre dicho sustrato; y
- d. i. eliminar posteriormente dicho agente bloqueador y hacer reaccionar dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que reaccione con hidrógeno activo con dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que contenga hidrógeno activo para la unión de dicha imagen a dicho sustrato, o
- ii. eliminar posteriormente dicho agente bloqueador y convertir dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional disponible para la conversión en un grupo que contenga hidrógeno activo por lo menos a un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que contenga hidrógeno activo y hacer reaccionar dicho por lo menos un compuesto que presenta por lo menos un grupo funcional que contiene hidrógeno activo con por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que reaccione con hidrógeno activo para la unión de dicha imagen a dicho sustrato

2. Procedimiento para impresión digital según la reivindicación 1, en el que, de forma opcional, después de la etapa C, pero antes de la etapa D, dicha imagen es transferida desde dicho primer sustrato a un segundo sustrato.

3. Procedimiento para impresión digital según la reivindicación 1 ó 2, en el que después de que se imprima dicha tinta líquida, se elimina dicho agente bloqueador mediante la aplicación de calor a dicha imagen.

4. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que reacciona con el hidrógeno activo es un isocianato o epóxido.

5. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional que contenga hidrógeno activo es un polirol.

6. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho por lo menos un compuesto que presente por lo menos un grupo funcional disponible para la conversión en un grupo que contenga hidrógeno activo es un anhídrido.

7. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha impresora es una impresora de chorro de tinta.

8. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha tinta líquida comprende, además, un portador acuoso

9. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha tinta líquida es una emulsión.

10. Procedimiento para impresión digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha tinta líquida presenta una viscosidad comprendida entre 1×10^{-3} y 3×10^{-2} Pa.s (1 a 30 centipoises) a la temperatura ambiente.