



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 295 355**

⑤1 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02741195 .8**
⑧6 Fecha de presentación : **19.06.2002**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1405882**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

⑤4 Título: **Juego de tintas para grabar por inyección de tinta.**

③0 Prioridad: **19.06.2001 JP 2001-185111**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

⑦3 Titular/es: **Ricoh Company, Ltd.**
3-6, Nakamagome 1-chome
Ohta-ku, Tokyo 143-8555, JP

⑦2 Inventor/es: **Nagai, Kiyofumi**

⑦4 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

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

Juego de tintas para grabar por inyección de tinta.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta, en el que al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se superponen para formar una imagen en color, a un procedimiento, a un cartucho de tinta y a un aparato para grabación por inyección de tinta que usan el conjunto de tintas.

Técnica anterior

Las impresoras de inyección de tinta se han usado ampliamente en los últimos años debido a sus ventajas como poco ruido y bajos costes operativos. También se han puesto a la venta en el mercado impresoras de inyección de tinta en color capaces de producir imágenes en color en un papel normal. Sin embargo, es extremadamente difícil cumplir con todos los requisitos de reproducibilidad del color, resistencia al agua, resistencia a la luz, características de secado de imagen, prevención de corrimiento de tinta y fiabilidad de eyección de tinta. En particular, en el caso de una impresora en color, es posible que tenga lugar deterioro de la imagen en las regiones del rojo, verde y azul en las que se superponen dos colores, aunque no se produzca dicho deterioro de imagen en las partes impresas en un solo color de amarillo, magenta o cian. Especialmente cuando se secan imágenes de tinta en un papel sin usar ninguna unidad de fijación de imagen, se produce un corrimiento de tinta importante en la imagen registrada, incluso cuando se intenta una mejora en las características de secado incrementando la eficacia de penetración de la tinta en el papel (Solicitud de Patente No Examinada Japonesa nº S55-29.546).

El documento JP-2001/115.069-A se refiere a un conjunto de tintas para impresión por inyección de tinta que es capaz de dar un color secundario de alto croma y densidad de desarrollo del color en hojas del denominado papel normal y de dar alta reproducibilidad de color. El conjunto de tintas de JP-2001/115.069-A se usa en una técnica de impresión por inyección de tinta destinada a formar una imagen en color a través de una pluralidad de tintas mutuamente superpuestas que difieren en tono de una a otra; en el que la o las tintas con al menos un tono contienen también un compuesto de diferente polaridad. En este conjunto de tintas, se muestra una viscosidad estructural o se deposita un colorante y/u otros ingredientes de tinta por mezclado de una tinta de primer tono que incluye la tinta mencionada anteriormente con una segunda tinta de otro tono.

El documento JP-2000/053.898-A se refiere a una tinta acuosa para grabación por inyección de tinta que está libre de suministro defectuoso y que ha sido mejorada en posición de llegada de las gotas de tinta y en la fijación de la densidad añadiendo un compuesto específico y una sal de éster dialquilsulfosuccínico a una emulsión de polímero obtenida impregnando partículas finas de polímero de vinilo con un colorante. En particular, se añaden un agente de neutralización y opcionalmente un tensioactivo a una solución o dispersión obtenida añadiendo a un disolvente orgánico de un colorante y un polímero de vinilo formados a partir de monómero de (met)acrilamida, un monómero que tiene un grupo formador de sales, y un monómero copolimerizable con los monómeros anteriores, y ionizando el grupo formador de sales en el polímero de vinilo. A continuación se emulsiona la solución o dispersión con agua y se destila todo el disolvente, dando así una emulsión acuosa que contiene partículas finas de polímero de vinilo impregnadas con un colorante. Esta emulsión acuosa está compuesta por al menos un compuesto seleccionado entre urea, alquilglicinas y glicinbetaína y una sal de éster dialquilsulfosuccínico de una sal de metal alcalino, como Na y K, y NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4^+$, etc.

La Solicitud de Patente Examinada Japonesa nº 60-23.793 describe que una tinta que contiene un ácido dialquilsulfosuccínico como tensioactivo puede mejorar las características de secado de manera que se reduzca al mínimo el deterioro de la calidad de imagen. Sin embargo, esta tinta tiene problemas porque los diámetros de píxel varían considerablemente dependiendo de la calidad del papel, porque la densidad de imagen se reduce considerablemente y porque el tensioactivo contenido en la tinta se descompone en un entorno alcalino de manera que el efecto del mismo se pierde durante el almacenamiento.

La Solicitud de Patente No Examinada Japonesa nº S56-57.862 desvela una tinta que contiene un material fuertemente básico. Aunque la tinta es eficaz para imprimir en un papel ácido encolado con resina, no se observa ninguna mejora cuando se forman las imágenes de tinta en un papel fabricado usando un dímero de alquilceteno o un ácido alquenilsulfosuccínico como agente de encolado. Incluso con un papel ácido, la tinta no consigue mostrar un efecto en partes de imagen en las que se superponen dos colores.

La Solicitud de Patente No Examinada Japonesa nº H01-203.483 desvela una tinta de grabación caracterizada por contener un derivado de alcohol polihídrico y pectina. La pectina se añade como agente espesante para evitar borrosidad en la imagen. Sin embargo, la pectina es un material no iónico que tiene un grupo hidroxilo como grupo hidrófilo. Por tanto, esta tinta tiene un problema de que la estabilidad en la eyección es baja cuando se interrumpe la operación de impresión durante un cierto periodo de tiempo.

Para afrontar los problemas anteriores, la medida adoptada actualmente es usar grabación multivía para reducir la cantidad de tinta que penetra en el papel a la vez que se mejora la densidad de imagen. Al alcanzar impresión de alta

velocidad, sin embargo, es un problema reducir la penetración de una tinta en el papel, especialmente la penetración de una tinta en la dirección de grosor de la misma en partes de color secundario.

Las Solicitudes de Patente No Examinada Japonesa nº 2001-55.533 y nº 2001-8.138 desvelan una tinta en la que se usa una tinta de pigmento negro para reducir la penetración en un papel y para aumentar la densidad de imagen y se usan tintas de color que contienen tinte para tintas de color distintas del negro y para aumentar la penetración en el papel, y en las que el corrimiento de tinta en las fronteras entre el negro y otros colores se suprime por reacción. Con estas tintas, sin embargo, el corrimiento de tinta no puede evitarse a una velocidad de impresión alta. Las tintas conocidas no son todavía completamente satisfactorias.

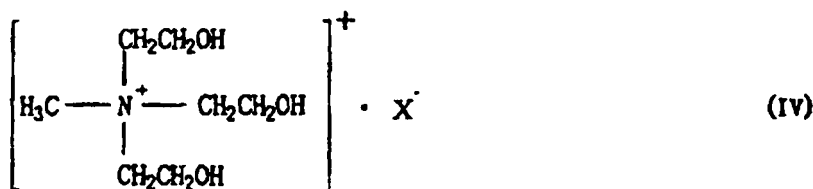
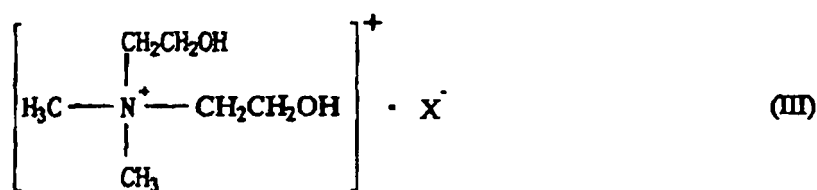
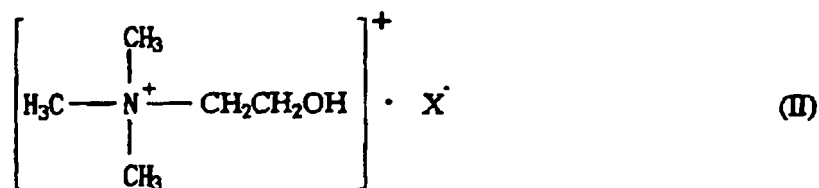
Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un conjunto de tintas para un procedimiento de grabación por inyección de tinta, en el que al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se superponen para formar una imagen en color, siendo capaz el conjunto de tintas de dar una imagen en color clara mediante una velocidad de impresión alta que tenga buena resolución sin corrimiento de tinta en las fronteras entre dos colores. También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento, un cartucho de tinta y un aparato para grabación por inyección de tinta usando el conjunto de tintas anterior.

Descripción de la invención

Los autores de la presente invención han realizado un estudio formal para resolver los problemas anteriores y, en consecuencia, han completado la presente invención.

Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona el conjunto de tintas, el procedimiento de grabación, el cartucho de tinta y el aparato para grabación por inyección de tinta siguientes.

(1) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta en el que al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se superponen para formar una imagen en color, caracterizado porque, de las dos tintas acuosas A y B, una tinta A comprende un material colorante A que tiene un grupo aniónico y porque la otra tinta B comprende un material colorante B y una sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general siguiente (II), (III) o (IV):



en la que X^- representa un contraión,

en la que X^- representa un contraión, en la que el contraión es uno entre un ión nitrato y un ión lactato.

(2) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en (1) anteriormente, caracterizado porque dicha tinta A es una tinta negra que contiene un pigmento de tipo autodispersión que comprende carbono portador de un grupo aniónico.

ES 2 295 355 T3

- (3) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en (1) anteriormente, caracterizado porque dicha tinta A es una tinta de color seleccionada entre el grupo que consiste en una tinta amarilla, una tinta cian y una tinta magenta, y en el que dicho material colorante A contenido en dicha tinta A es un pigmento de tipo auto-dispersión que tiene un grupo aniónico.
- (4) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (3) anteriores, caracterizado porque dicho material colorante B contenido en dicha tinta B es un material colorante insoluble en agua, y porque dicha tinta B comprende un agente dispersante polimérico.
- (5) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (3) anteriores, caracterizado porque dicho material colorante B contenido en dicha tinta B es un material colorante insoluble en agua, y porque dicha tinta B comprende un agente dispersante tensioactivo.
- (6) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (3) anteriores, caracterizado porque dicho material colorante B es un tinte que tiene un grupo de ácido carboxílico y/o un grupo de ácido sulfónico.
- (7) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (3) anteriores, caracterizado porque dicho material colorante B comprende partículas finas coloreadas con un tinte o un pigmento.
- (8) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (7) anteriores, caracterizado porque dicha tinta A y/o B comprende al menos un disolvente orgánico soluble en agua seleccionado entre el grupo que consiste en glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, tetraetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, polietilenglicol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, tiodiglicol, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-hidroxietil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.
- (9) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (8) anteriores, caracterizado porque dicha tinta A y/o B comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre el grupo que consiste en tensioactivos de acetilenglicol, tensioactivos de éter alquílico de polioxietileno, tensioactivos de éter alquilfenílico de polioxietileno y tensioactivos que contienen flúor.
- (10) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (8) anteriores, caracterizado porque dicha tinta A y/o B comprende un tensioactivo de acetilenglicol que tiene 6 o más átomos de carbono en la cadena principal del mismo, y un éter fenílico de polioxietileno que tiene una fracción de polioxietileno que tiene un grado de polimerización de 5 a 12.
- (11) Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en uno cualquiera de (1) a (12) anteriores, caracterizado porque dicha tinta A y/o B tiene un pH de 6 a 11.
- (12) Un procedimiento de grabación por inyección de tinta en el que un conjunto de tintas que comprende al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se usa para formar una imagen en color y en el que dichas al menos dos tintas acuosas A y B se superponen en un medio de grabación para formar una imagen en el mismo, caracterizado porque dicho conjunto de tintas usado es un conjunto de tintas según uno cualquiera de (1) a (11) anteriores.
- (13) Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en (12) anteriormente, caracterizado porque dicho medio de grabación tiene un grado de encolado Stockigt de 3 o más segundos.
- (14) Un cartucho de tinta para grabación por inyección de tinta, que comprende recipientes de tinta que contienen un conjunto de tintas, caracterizado porque dicho conjunto de tintas es un conjunto de tintas según uno cualquiera de (1) a (14) anteriores.
- (15) Un aparato de grabación por inyección de tinta que comprende recipientes de tinta o un cartucho de tinta que contienen un conjunto de tintas, caracterizado porque dicho conjunto de tintas es un conjunto de tintas según uno cualquiera de (1) a (10) anteriores.

Breve descripción de los dibujos

- La fig. 1 es una vista en sección transversal que muestra una forma de realización de un cabezal de grabación;
- la fig. 2 es una vista en perspectiva que muestra una forma de realización de un aparato de grabación por inyección de tinta;
- la fig. 3 es una vista en sección transversal que muestra una forma de realización de un cartucho de tinta alojado;
- la fig. 4 es una vista en perspectiva que muestra otra forma de realización de un cartucho de tinta;

la fig. 5 es una vista en sección transversal que muestra una forma de realización de un cabezal de grabación; y

la fig. 6 es una vista en planta de una inyección de tinta.

5 Mejor modo de realización de la invención

Un procedimiento de grabación por inyección de tinta se adopta ampliamente para formar una imagen en color, en el que al menos dos tintas acuosas que tienen diferentes tonos se superponen para formar una imagen en color. Cuando una imagen en color se forma a una alta velocidad en un medio de grabación como papel normal mediante el procedimiento anterior y cuando las tintas tienen alta capacidad de penetración en el papel, se provocan varios problemas según se ha descrito anteriormente. En la presente invención, dichos problemas se evitan. Así, incluso cuando se usa una tinta altamente penetrante, es posible obtener una imagen que tiene una alta densidad de imagen, alta claridad de imagen y penetración de la tinta reducida al mínimo.

El término “conjunto de tintas” según se usa en la presente memoria descriptiva pretende referirse a una combinación de al menos dos tintas que tienen diferentes tonos. En este caso, las tintas están contenidas en un cartucho. Los ejemplos del conjunto de tintas incluyen una combinación de una tinta negra con al menos una tinta de color seleccionada entre una tinta amarilla, una tinta magenta y una tinta cian. El número de las tintas puede ser dos y, el resto, tres, cuatro o más.

Cuando se produce una imagen en color compuesta por al menos dos tonos mediante el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta (en lo sucesivo también referido simplemente como “conjunto de tintas”) según la presente invención, la formación de la imagen incluye un procedimiento de superposición de al menos dos tintas A y B mediante impresión para formar la imagen en color en un medio de grabación como papel. En este caso, cada tinta contiene un agente colorante correspondiente al tono del mismo. El conjunto de tintas según la presente invención comprende al menos dos tintas A y B que contienen materiales colorantes A y B, respectivamente. Cuando el conjunto de tintas se compone de tres tintas A, B y C, las tintas A, B y C contienen materiales colorantes A, B y C, respectivamente. Cuando el conjunto de tintas se compone de cuatro tintas A, B, C y D, las tintas A, B, C y D contienen materiales colorantes A, B, C y D, respectivamente.

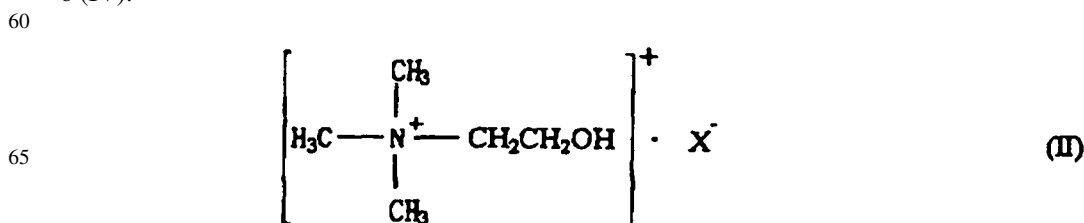
Cuando una imagen en color se forma por superposición de al menos dos tintas A y B del conjunto de tintas según la presente invención, en una tinta A de las dos tintas A y B se contiene un material colorante A que tiene un grupo aniónico, mientras la otra tinta B contiene una sal de amonio cuaternario que tiene al menos un grupo alquilo que tiene 6 o menos átomos de carbono y que tiene un grupo hidroxilo.

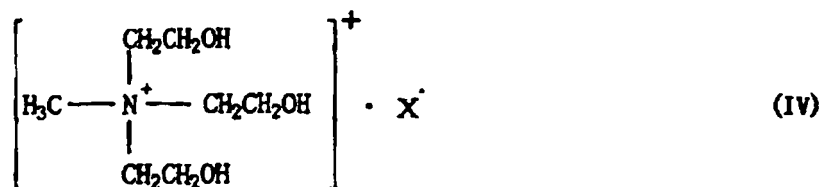
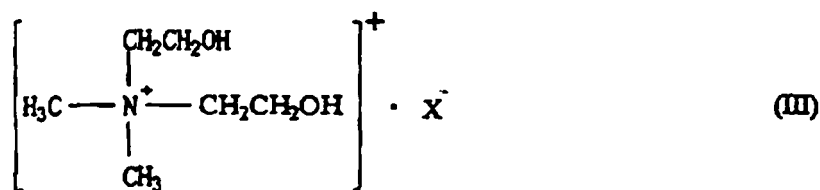
Las dos tintas A y B son compatibles entre sí de manera que, cuando las tintas A y B se mezclan homogéneamente y se mantienen a 25°C durante 60 minutos, los materiales colorantes A y B forman un agregado. Dicha agregación de los materiales colorantes A y B puede confirmarse por la presencia de precipitados tras un tratamiento centrífugo por análisis espectral del sobrenadante.

Dadas las características de las al menos dos tintas A y B del conjunto de tintas según la presente invención, cuando una imagen en color se forma por superposición de las tintas A y B o cuando una imagen en color se forma por impresión de las tintas A y B en yuxtaposición entre sí, puede evitarse el corrimiento de tinta en las fronteras entre los colores de las tintas, y la imagen en color tiene una penetración de la tinta reducida al mínimo, una alta densidad de imagen y alta claridad de imagen. El material colorante A de la tinta A de la presente invención tiene un grupo aniónico. Los ejemplos del grupo aniónico incluyen un grupo de ácido carboxílico (COOH), un grupo de ácido sulfónico (SO₃H), un grupo de ácido fosfórico (H₃PO₄), un grupo de ácido fosfónico (PO₃H₂), un grupo de ácido fenilsulfónico (-C₆H₄-SO₃H) y un grupo de ácido fenilcarboxílico (-C₆H₄COOH). Ante todo, se prefieren un grupo de ácido carboxílico y un grupo de ácido sulfónico. Estos grupos aniónicos pueden estar en la forma de ácidos libres o sales neutras. En el caso de sales neutras, se prefieren sales solubles en agua como sales de sodio y sales de potasio. El material colorante A puede ser, por ejemplo, un tinte orgánico o un pigmento orgánico insoluble en agua.

La tinta B usada en la presente invención contiene una sal de amonio cuaternario que tiene al menos un grupo alquilo que tiene un grupo hidroxilo y que tiene 6 o menos, preferentemente de 1 a 3, más preferentemente 1 ó 2 átomos de carbono. El material colorante B contenido en la tinta B puede ser, por ejemplo, un tinte soluble en agua, un pigmento o tinte insoluble en agua, o partículas finas coloreadas.

La sal de amonio cuaternario usada en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula (II), (III) o (IV):





en el que X^- representa un contraión.

El contraión X^- es un ión nitrato o un ión de ácido orgánico de ácido láctico.

La cantidad de la sal de amonio cuaternario contenido en la tinta B varía con la clase del material colorante B, pero es generalmente del 0,1 al 10% en peso, preferentemente el 0,5 al 5% en peso.

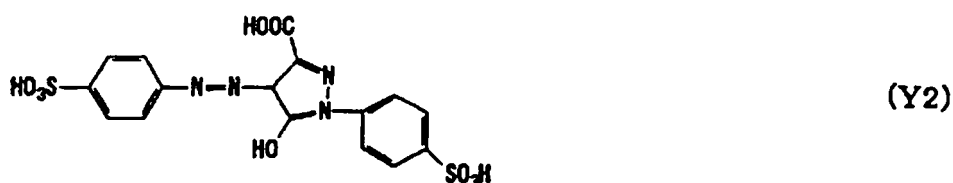
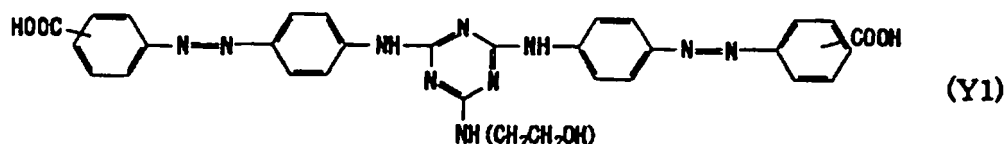
La cantidad del material colorante contenido en cada una de las tintas de la presente invención está generalmente en el intervalo del 1 al 20% en peso, preferentemente del 0,2 al 8% en peso. Una cantidad del material colorante inferior al 0,1% no consigue mostrar potencia de formación de color incluso cuando el material se usa para una tinta de color claro. Por otra parte, una cantidad demasiado grande, por encima del 20%, causa un aumento de la viscosidad de manera que a se encontrará una dificultad en la eyección del mismo desde una boquilla.

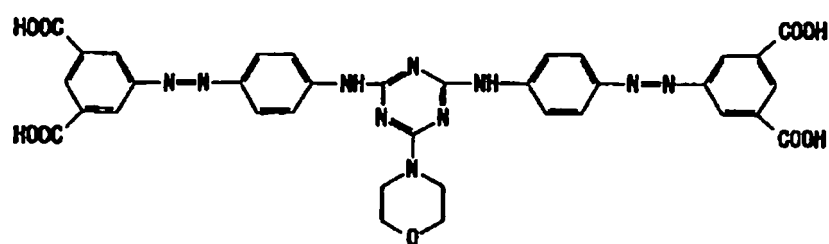
El material colorante contenido en cada una de las tintas de la presente invención puede ser un material colorante soluble en agua y/o un material colorante insoluble en agua. Puede usarse un tinte soluble en agua como el material colorante soluble en agua. El tinte soluble en agua puede usarse como una mezcla con otro material colorante, si se desea. Los ejemplos del material colorante insoluble en agua incluyen pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y partículas finas cuyas superficies se colorean con un tinte o un pigmento. El diámetro medio de estos materiales colorantes es de 10 a 300 nm, preferentemente de 60 a 120 nm. Las partículas finas cuyas superficies se colorean con un tinte o un pigmento para formar un material colorante insoluble en agua pueden ser partículas finas de un polímero o partículas finas de un óxido metálico como partículas finas de sílice o partículas finas de alúmina.

Incorporando dichas partículas finas en la tinta, se mejora la capacidad de fijación y la eficacia de coloración de la tinta en papel normal. Por razones de brillo, se prefieren partículas finas de polímero. Se prefiere particularmente usar partículas finas de un polímero acrílico o un poliéster impregnado con un tinte o un pigmento. El tinte o pigmento puede estar presente en regiones superficiales, regiones interiores o regiones completas de las partículas finas de polímero. Los ejemplos específicos de dichas partículas finas incluyen los preparados por un procedimiento desvelado en la Publicación de Patente No Publicada Japonesa n° 2000-53.898.

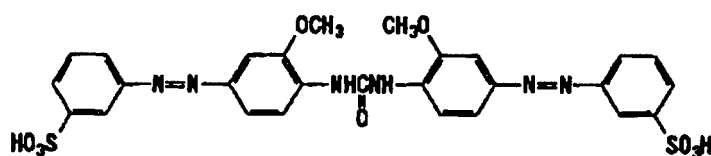
En las tintas A y/o B, los materiales colorantes A y/o B contenidos en las mismas pueden incluir un tinte soluble en agua que tiene un grupo aniónico. Dicho tinte puede ser un tinte ácido, un tinte básico, un tinte reactivo o un tinte alimentario.

Los ejemplos específicos del tinte soluble en agua que tiene un grupo aniónico se muestran a continuación en forma de un ácido libre:

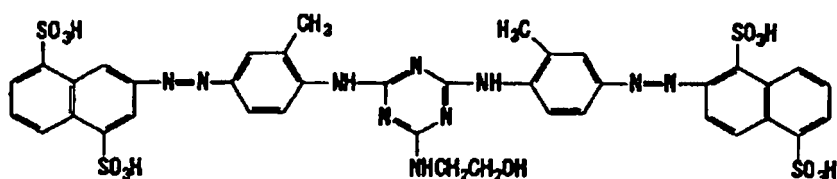




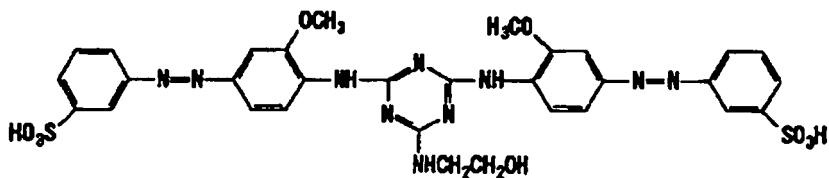
(Y3)



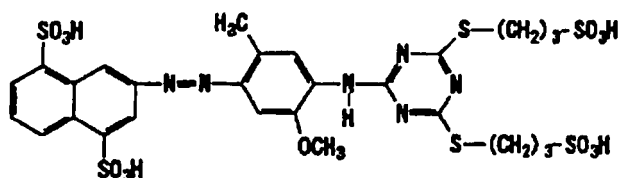
(Y4)



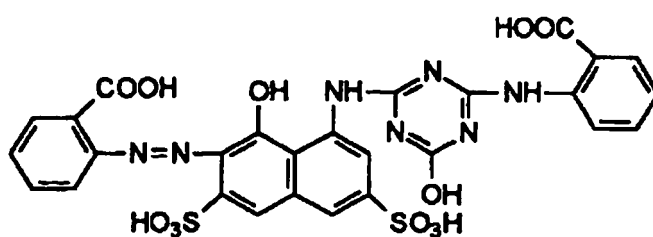
(Y5)



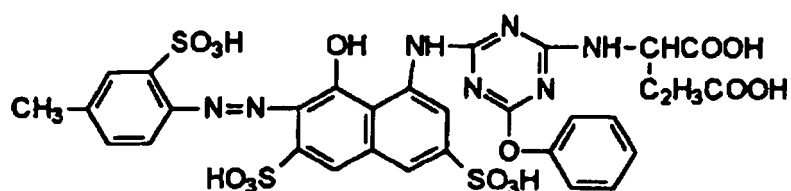
(Y6)



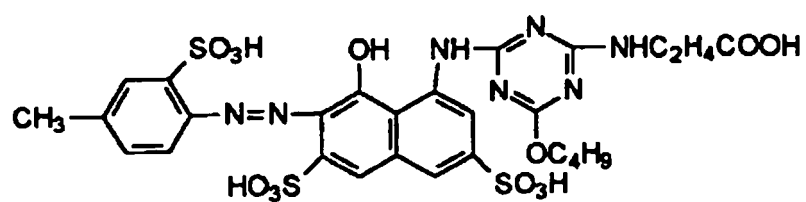
(Y7)



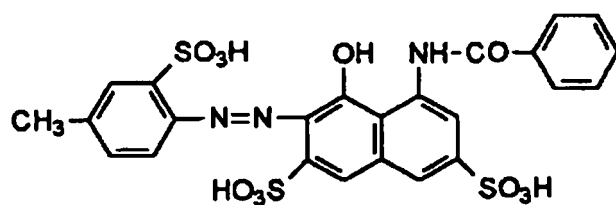
(M1)



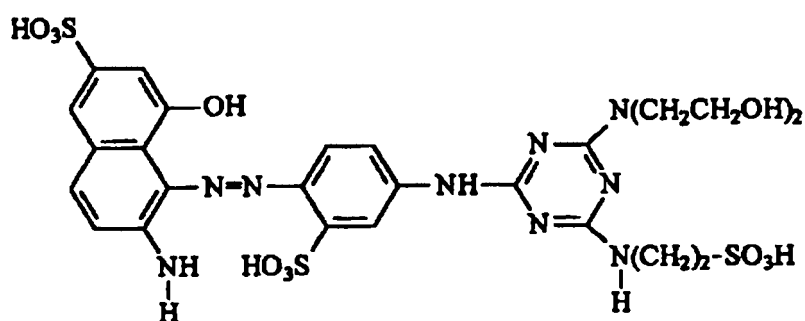
(M2)



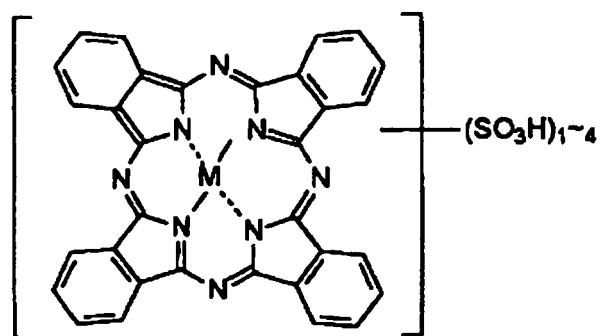
(M3)



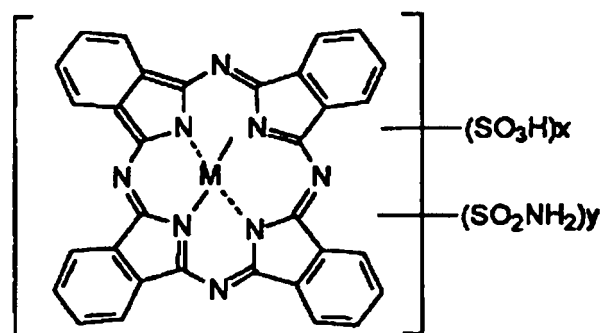
(M4)



(M5)

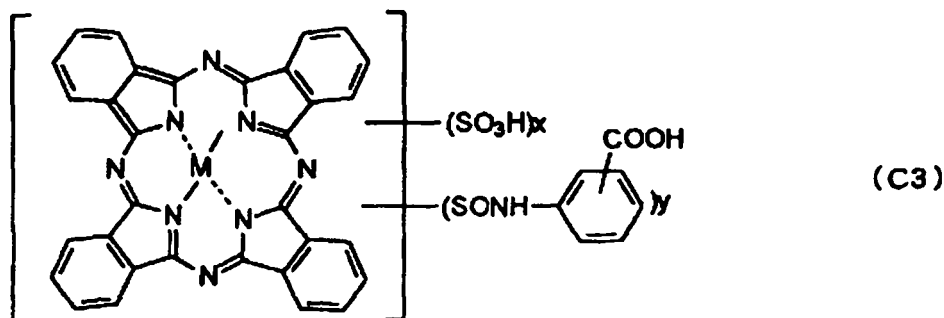


(C1)

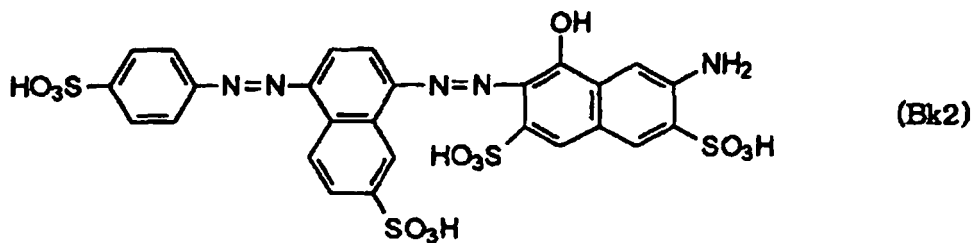
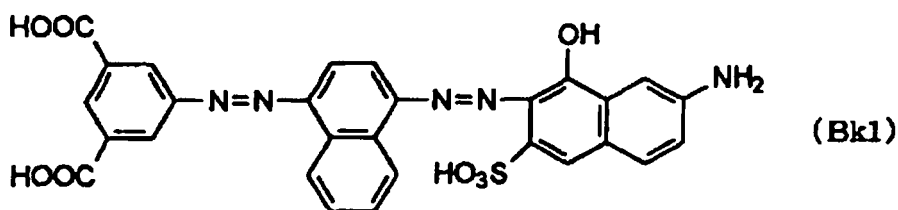


(C2)

$$X + Y = 2 \sim 4$$



$$X + Y = 2 \sim 4$$



El material colorante A contenido en la tinta A de la presente invención puede ser un pigmento que tiene un grupo aniónico. Los pigmentos adecuados incluyen pigmentos orgánicos como pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antraquinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de índigo, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de perileno, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de negro de anilina, pigmentos de azometina, pigmentos de Rodamina B Lake y pigmentos de negro de carbón.

El material colorante B contenido en la tinta B de la presente invención puede ser un tinte soluble en agua. Puede usarse cualquier tinte soluble en agua empleado habitualmente con o sin un grupo aniónico.

El tinte soluble en agua usado como el material colorante B es preferentemente un tinte que tiene excelente propiedad de resistencia al agua y fortaleza a la luz y perteneciente a clases de tintes ácidos, tintes directos, tintes básicos, tintes reactivos y tintes alimentarios en el Índice de Color.

A continuación se incluyen ejemplos específicos de estos tintes.

Tintes ácidos y tintes alimentarios

C.I. Amarillo Ácido 17, 23, 42, 44, 79 y 142,

C.I. Rojo Ácido 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254 y 289,

C.I. Azul Ácido 9, 29, 45, 92 y 249,

C.I. Negro Ácido 1, 2, 7, 24, 26 y 94,

C.I. Amarillo Alimentario 3 y 4,

ES 2 295 355 T3

C.I. Rojo Alimentario 7, 9 y 14 y

C.I. Negro Alimentario 1 y 2.

5

Tintes directos

C.I. Amarillo Directo 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142 y 144,

10 C.I. Rojo Directo 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225 y 227,

C.I. Naranja Directo 26, 29, 62 y 102,

15

C.I. Azul Directo 1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199 y 202 y

C.I. Negro Directo 19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168 y 171.

20

Tintes básicos

C.I. Amarillo Básico 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87 y 91,

25

C.I. Rojo Básico 2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109 y 112,

C.I. Azul Básico 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147 y 155 y

30

C.I. Negro Básico 2 y 8.

Tintes reactivos

35

C.I. Negro Reactivo 3, 4, 7, 11, 12 y 17,

C.I. Amarillo Reactivo 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65 y 67,

40

C.I. Rojo Reactivo 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97 y 180 y

C.I. Azul Reactivo 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80 y 95.

45

En particular se usan preferentemente para los fines de la presente invención los tintes ácidos y los tintes directos. Además, se usan también preferentemente tintes de la serie Projet (nombre de producto) como Projet Cian 2, Projet Magenta 2 y Projet Amarillo 2 producidos por Avecia y desarrollados como tintes para grabación por inyección de tinta.

50

Como material colorante B, puede usarse un tinte que tiene un grupo aniónico. Ejemplos específicos del tinte son los descritos anteriormente. Los ejemplos específicos del pigmento usado como material colorante B incluyen los siguientes.

Negro

55

Negro de carbón (C.I. Pigmento Negro 7) pigmentos como negro de horno, negro de lámpara, negro de acetileno y negro de canal; pigmentos metálicos como óxido de cobre y óxido de hierro (C.I. Pigmento Negro 11); y negro de anilina (C.I. Pigmento Negro 1);

60

Amarillo

C.I. Pigmento Amarillo 1 (Amarillo Rápido G), 3, 12 (Amarillo Disazo AAA), 13, 14, 17, 24, 34, 35, 37, 42 (óxido de hierro amarillo), 53, 55, 81, 83 (Amarillo Disazo HR), 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 117, 120, 138, 150 y 153;

65

ES 2 295 355 T3

Magenta

C.I. Pigmento Rojo 1, 2, 3, 5, 17, 22 (Escarlata Rápido Brillante), 23, 31, 38, 48:2 (Rojo Permanente 2B (Ba)), 48:2 (Rojo Permanente 2B (Ca)), 48:3 (Rojo Permanente 2B (Sr)), 48:4 (Rojo Permanente 2B (Mn)), 49:1, 52:2, 53:1, 57:1 (Carmín Brillante 6B), 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81, (Rodamina 6G Lake), 83, 88, 101 (rojo de óxido de hierro), 104, 145, 106, 108 (Rojo de Cadmio), 112, 114, 122 (Magenta de Quinacridona), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 209 y 219;

Cian

C.I. Pigmento Azul 1, 2, 15 (Azul de Ftalocianina R), 15:1, 15:2, 15:3 (Azul de Ftalocianina G) 15:4, 15:6 (Azul de Ftalocianina E), 16, 17:1, 56, 60 y 63.

Los siguientes pigmentos pueden usarse en solitario o en combinación como materiales colorantes intermedios de rojo, verde y azul:

C.I. Pigmento Rojo 177, 194 y 224;

C.I. Pigmento Naranja 43;

C.I. Pigmento Rojo 177, 194 y 224,

C.I. Pigmento Naranja 43,

C.I. Pigmento Violeta 3, 19, 23 y 37,

C.I. Pigmento Verde 7 y 36.

Como negro de carbón, puede usarse preferentemente negro de carbón producido por un procedimiento de horno o un procedimiento de canal y que tiene un tamaño de partícula de las partículas primarias de 15 nm a 40 nm, un área superficial específica de 50 a 300 m²/g según el procedimiento de absorción BET, una absorción de aceite DBP de 40 a 150 ml/100 g y un contenido en componentes volátiles del 0,5 al 10%.

El pigmento descrito anteriormente puede usarse en varias formas como en la forma de un pigmento encapsulado y un pigmento injertado con polímero para el fin de mejora de la capacidad de dispersión en agua.

El pigmento que contiene un grupo aniónico puede obtenerse tratando negro de carbón libre de grupo aniónico o un pigmento orgánico como los descritos anteriormente para introducir un grupo aniónico en el mismo. Puede adoptarse cualquier grupo aniónico conocido que introduce el procedimiento para este fin. Por ejemplo, como un procedimiento para introducir un grupo de ácido carboxílico, puede mencionarse un procedimiento en el que un orgánico ácido carboxílico (como ácido nonocloroacético) que tiene un grupo halógeno (como cloro o bromo) o un procedimiento en el que se realiza un tratamiento de oxidación usando ácido nítrico, ácido hipocloroso, etc. Como un procedimiento de introducción de un grupo de ácido sulfónico, puede mencionarse un procedimiento en el que se hace reaccionar un agente de sulfonación como ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante o ácido clorosulfónico. Como un procedimiento de introducción de un grupo de ácido fosfórico, puede mencionarse un procedimiento en el que se hace reaccionar ácido fosfórico. Además, una reacción con compuesto de diazonio puede introducir un grupo de ácido carboxílico o un grupo de ácido sulfónico.

Los ejemplos de negro de carbón adecuado para su uso en la presente invención incluyen negro de carbón que contiene grupo de ácido carboxílico obtenido por tratamiento con ácido hipocloroso, negro de carbón que contiene grupo de ácido sulfónico obtenido por tratamiento con agente de sulfonación, negro de carbón que contiene grupo de ácido carboxílico o grupo de ácido sulfónico obtenido por tratamiento con un compuesto de diazonio. El negro de carbón que contiene un grupo aniónico en la forma de ácido libre tiene un pH de 2 a 6, preferentemente de 4 a 6.

El pH de un material colorante según se usa en la presente memoria descriptiva pretende referirse a un pH medido del modo siguiente. Se añade el material colorante (1 g) a 100 g de agua. Ésta se mantiene a 25°C durante 60 minutos. A continuación, se mide el pH del agua.

En el caso de un pigmento orgánico amarillo que contiene un grupo aniónico como un grupo de ácido carboxílico o un grupo de ácido sulfónico, se prefiere el uso de C.I. Pigmento Amarillo 74, 128 y 138, que no contiene un esqueleto de bencidinilo. En el caso de un pigmento magenta, son preferibles C.I. Pigmento Rojo 122 y 209 con base de quinacridona. En el caso de un pigmento cian, es preferible C.I. Pigmento Azul 15:3 que es un compuesto de ftalocianina, ftalocianina coordinada con aluminio y ftalocianina libre de metales. El pH del pigmento orgánico que tiene un grupo aniónico (como forma de ácido libre) es de 2 a 6, preferentemente de 4 a 6.

ES 2 295 355 T3

En la presente invención, el pigmento que contiene un grupo aniónico puede usarse como el denominado pigmento de tipo autodispersión que tiene excelente capacidad de dispersión y es capaz de dispersarse uniformemente en agua sin usar un agente dispersante como un tensioactivo.

5 El pigmento usado en la presente invención tiene un diámetro de partícula medio de 10 a 300 nm, preferentemente de 40 a 120 nm, más preferentemente de 60 a 110 nm.

Cada una de las tintas para su uso en la presente invención puede obtenerse disolviendo o dispersando un material colorante en agua.

10 La tinta que contiene un material colorante insoluble en agua (dispersión de material colorante) usada en la presente invención puede obtenerse dispersando el material colorante en agua. Se prefiere que la tinta contenga un agente dispersante para dispersar uniformemente en agua el material colorante insoluble en agua. Como agente dispersante puede usarse un agente dispersante de tipo polímero o un agente dispersante de tipo tensioactivo.

15 Como agente dispersante de tipo polímero, puede usarse un polímero hidrófilo. Los ejemplos del polímero hidrófilo incluyen:

20 polímeros naturales como polímeros vegetales (por ejemplo, goma arábica, goma de tragacanto, goma de guar, goma de karaya, goma de semilla de algarroba, arabinogalactano, pectina y almidón de semillas de membrillo), polímeros de algas (por ejemplo, ácido alginico, musgo perlado y agar), polímeros animales (por ejemplo, gelatina, caseína, albúmina y colágeno) y polímeros microbianos (por ejemplo, goma de xantano y dextrano):

25 polímeros semisintéticos como polímeros de celulosa (por ejemplo, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa), polímeros de almidón (por ejemplo, glicolato de almidón de sodio y fosfato de almidón de sodio) y polímeros de algas (por ejemplo, alginato de sodio y alginato de propilenglicol): y

30 polímeros sintéticos puros como polímeros de vinilo (por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y éter polivinilmetílico), resinas acrílicas (por ejemplo, poliacrilamida no reticulada, ácido poliacrílico y sales de metales alcalinos del mismo y resina acrílica de estireno soluble en agua), resina de ácido maleico de estireno soluble en agua, resina acrílica de vinilnaftaleno soluble en agua, resina de ácido maleico de vinilnaftaleno soluble en agua, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, sal de metal alcalino de producto de condensación de formalina de ácido β -naftalensulfónico, compuestos de alto peso molecular que tienen sales de grupos funcionales catiónicos como grupos amonio cuaternario y amino en su cadena lateral, y compuestos naturales de alto peso molecular como goma laca.

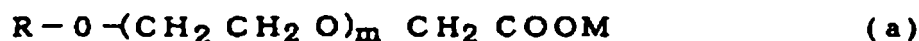
35 Se usa preferentemente un agente dispersante de tipo polímero que tiene introducidos en el mismo grupos de ácido carboxílico de un homopolímero o un copolímero que contiene un comonomero que tiene otros grupos hidrófilos, como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido acrílico-estireno.

40 Como agente dispersante de tipo tensioactivo, pueden usarse tensioactivos aniónicos como fosfato de éter alquílico de polioxietileno y acetato de éter alquílico de polioxietileno, y tensioactivos no iónicos como éter nonilfenílico.

45 El agente dispersante de tipo polímero puede estar presente en la tinta en una cantidad del 0,5 al 10% en peso, preferentemente del 1 al 5% en peso, mientras el agente dispersante de tipo tensioactivo puede estar presente en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso.

50 En el caso de la tinta A que tiene dispersado en la misma el material colorante insoluble en agua A, se prefiere que se use un agente dispersante de tipo polímero como agente dispersante. En el caso de la tinta B que tiene dispersado en la misma el material colorante insoluble en agua B, se prefiere que se use un agente dispersante de tipo tensioactivo como agente dispersante.

55 En cada una de las tintas usadas en la presente invención, la humectabilidad con un medio de grabación como papel puede mejorarse conteniendo un tensioactivo. Los ejemplos de los tensioactivos incluyen acetato de éter alquílico de polioxietileno, sulfosuccinato de dialquilo, éter alquílico de polioxietileno, éter alquilfenílico de polioxietileno, copolímero de bloque de polioxietileno polioxipropileno y tensioactivos basados en acetilenglicol. Los ejemplos específicos del tensioactivo aniónico incluyen un acetato de éter alquílico de polioxietileno (a) representado por la fórmula general siguiente (a) y/o sulfosuccinato de dialquilo portador de cadena ramificada C_5 - C_7 (b) representado por la fórmula general siguiente (b):



en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y que puede ser ramificado, m es un número de 3 a 12 y M representa un catión formador de sales como un ión de metal alcalino, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o alcanolamina:



en la que R₅ y R₆ representan cada uno un grupo alquilo ramificado que tiene de 5 a 7 átomos de carbono, y M representa una catión formador de sales como un ión de metal alcalino, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o alcanolamina.

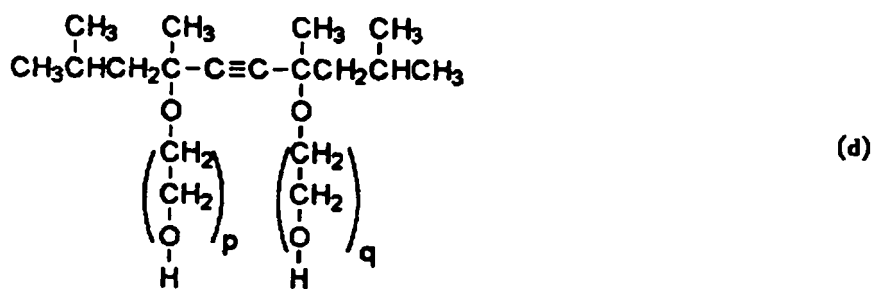
En los tensioactivos (a) y (b), puede obtenerse una excelente estabilidad de disolución cuando se usa ión litio, amonio cuaternario o fosfonio cuaternario como el contraión del mismo.

Los ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos preferibles incluyen éter alquilfenílico de polioxietileno (c) representado por la fórmula general (c) mostrada a continuación, y un tensioactivo con base de acetilenglicol (d) representado por la fórmula general (d) mostrado a continuación. Cuando los dos tensioactivos se usan en combinación, puede mejorarse aún más la eficacia de penetración.

En la presente invención, se prefiere que se use un éter alquilfenílico de polioxietileno (c) que tiene un grupo polioxietileno que tiene un grado de polimerización de 5 a 12 en conjunción con un tensioactivo con base de acetilenglicol que tiene una cadena principal con al menos 6, preferentemente de 10 a 20 átomos de carbono, por razones de corrimiento de tinta reducido en las fronteras de colores y borrosidad de letras reducida al mínimo.



en la que R representa un grupo alquilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y que puede ser ramificado, y k es un número de 5 a 12:

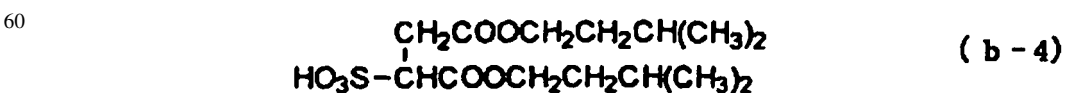
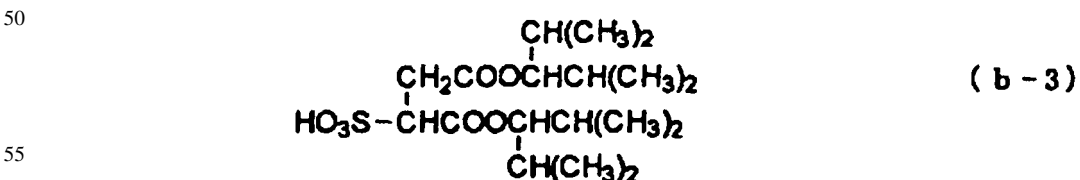
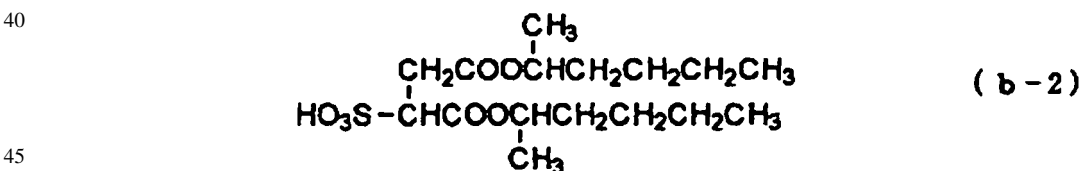
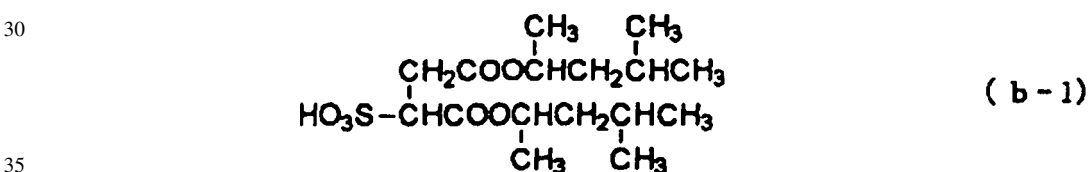
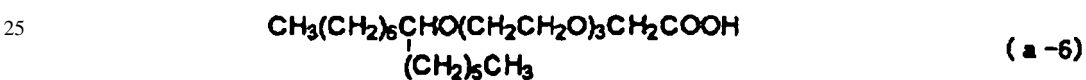
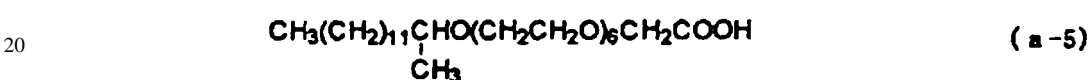


en la que p y q son cada uno un número de 0 a 40.

Cuando los tensioactivos anteriores (a), (b), (c) y (d) están presentes en la tinta en una cantidad del 0,05 al 10% en peso, puede obtenerse la eficacia de penetración deseada en las características de la tinta según se requiere en los sistemas de impresoras. Una cantidad demasiado pequeña, inferior al 0,05% en peso, suele causar corrimiento de tinta en las fronteras entre dos colores superpuestos, mientras una cantidad demasiado alta, superior al 10% en peso, suele causar precipitación del tensioactivo a baja temperatura y afecta adversamente a la fiabilidad.

ES 2 295 355 T3

A continuación se muestran ejemplos específicos de los tensioactivos anteriores (a) y (b) en sus formas de ácido libre:



65 Cada una de las tintas usadas en la presente invención comprende agua como medio líquido. Puede usarse un disolvente orgánico soluble en agua para el fin de obtener propiedades de tinta deseadas, evitar el secado de la tinta y mejorar la estabilidad de la solución.

Los ejemplos específicos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen alcoholes polihídricos como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, hexilenglicol, polipropilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,3-butanotriol y petriol; éteres alquílicos de alcoholes polihídricos como éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol y éter monoetilico de propilenglicol; éteres arílicos de alcoholes polihídricos como éter monofenílico de etilenglicol y éter monobencílico de etilenglicol; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno como N-metil-2-pirrolidona, N-hidroxietil-2-pirrolidona, 2-pirrolidona, 1,3-dimetilimidazolidinona y ϵ -caprolactama; amidas como formamida, N-metilformamida y N,N-dimetilformamida; aminas como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoetilamina, dietilamina y trietilamina; compuestos que contienen azufre como sulfóxido de dimetilo, sulfolano y tiodietanol; carbonato de propileno; carbonato de etileno; y γ -butilolactona. Estos disolventes pueden usarse en solitario o como una mezcla.

Sobre todo, se emplean preferentemente dietilenglicol, tiodietanol, polietilenglicol (200 a 600), trietilenglicol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,3-pentanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, N-metil-2-pirrolidona, N-hidroxietilpirrolidona, 2-pirrolidona y 1,3-dimetilimidazolidinona por motivos de alta solubilidad y excelente efecto para la prevención de fallo de eyección por evaporación de agua.

Se prefiere particularmente como disolvente para obtener buena estabilidad de dispersión de los materiales colorantes un derivado de pirrolidona como N-hidroxietil-2-pirrolidona.

Con el fin de ajustar la tensión superficial de la tinta, pueden añadirse los siguientes agentes de penetración distintos de los tensioactivos anteriores (a) a (d): éteres alquílicos y arílicos de alcoholes polihídricos como éter monofenílico de dietilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, éter monoalílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol y éter clorofenílico de tetraetilenglicol; dioles como 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; copolímeros de bloque polioxietileno-polioxiisopropileno, tensioactivos que contienen flúor, y alcoholes inferiores como etanol y 2-propanol. Se prefiere especialmente éter monobutílico de dietilenglicol como el éter alquílico de alcohol polihídrico, y 2-etil-1,3-hexanodiol y 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol como el diol que tiene al menos 6 átomos de carbono. Los dioles son adecuados porque es difícil que ocurra la agregación del material colorante insoluble en agua. La cantidad del agente de penetración varía dependiendo de la clase del mismo y las propiedades deseadas de la tinta, pero está en el intervalo del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso. Una cantidad del agente de penetración por debajo del 0,1% en peso es insuficiente para proporcionar eficacia de penetración satisfactoria, mientras una cantidad demasiado grande, superior al 20% en peso, afecta adversamente a las propiedades de formación de partículas líquidas. La adición del agente de penetración puede mejorar también la humectabilidad de la tinta con un elemento de cabezal y otras partes del aparato de grabación por inyección de tinta, de manera que la tinta puede llenarse efectivamente en estas partes para impedir fallos de impresión debidos a burbujas.

Las propiedades, como la tensión superficial, de la tinta de la presente invención pueden ajustarse como apropiadas para el sistema. La tensión superficial de tinta según se usa en la presente memoria descriptiva es un índice que indica la eficacia de penetración de la misma en papel. En particular, la eficacia de penetración de la tinta puede expresarse en términos de la tensión superficial dinámica de la tinta medida dentro de un tiempo breve de un segundo o menos después de que se haya aplicado la tinta en una superficie del papel. Puede usarse de manera adecuada cualquier procedimiento, como el descrito en la Publicación de Patente No Examinada Japonesa n° 63-312.372, para medir la tensión superficial dinámica, siempre que pueda medirse una tensión superficial dinámica dentro de un periodo de un segundo o menos. La tensión superficial es preferentemente de 50 mN/m o menos, más preferentemente de 40 mN/m o menos, por motivos de excelente eficacia de secado. Por otra parte, en lo que respecta a la estabilidad de eyección de la tinta, cuando la tensión superficial dinámica es demasiado baja, la formación de partículas líquidas tiende a ser inestable. La tensión superficial dinámica que permite una eyección estable es preferentemente de 40 mN/m o más a 1 ms.

La viscosidad de la tinta puede seleccionarse de manera adecuada entre el intervalo de 1 mPa·s y 10 mPa·s, dependiendo del procedimiento de eyección.

El tamaño de partícula del pigmento contenido en la tinta está preferentemente en el intervalo de 10 nm a 300 nm, y el tamaño de partícula medio está preferentemente en el intervalo de 60 nm a 120 nm. El contenido sólido de la tinta está preferentemente en el intervalo del 1 al 25% en peso, y el contenido en agua está preferentemente en el intervalo del 25 al 93% en peso, más preferentemente del 50 al 80% en peso.

En la presente invención, cuando la conductividad eléctrica de cada una de las tintas está en el intervalo de 1 mS/cm a 6 mS/cm, la estabilidad de dispersión no se ve afectada adversamente por el potencial eléctrico zeta (ξ) de partículas contenidas en tinta que contiene pigmento o tinta que contiene partículas finas coloreadas. Así, la tinta está libre de agregación del pigmento, muestra sólo un pequeño cambio en tamaño de partícula y puede exhibir alta fiabilidad durante un periodo de tiempo largo. Generalmente se añade un agente de ajuste de la conductividad para controlar la conductividad en el intervalo descrito anteriormente. Sin embargo, como la sal de amonio cuaternario contenida en la tinta B tiene un grupo de disociación, es posible controlar la conductividad en el intervalo deseado ajustando la cantidad de la sal de amonio cuaternario. Para el fin del ajuste fino de la conductividad, puede añadirse adicionalmente un agente de ajuste de la conductividad, si el agente no afecta adversamente a la dispersión del material colorante.

ES 2 295 355 T3

Son ilustrativos de agente de ajuste de la conductividad adecuado las sales de amonio cuaternario como cloruro de tetrametilamonio, y las sales de alcanolamina.

La tinta de la presente invención puede contener aditivos conocidos convencionalmente. Por ejemplo, como agente antiséptico o antifúngico puede usarse deshidroacetato de sodio, sorbato de sodio, 2-piridintiol-1-óxido de sodio, benzoato de sodio, pentaclorofenolato de sodio o isotiazolina.

Como agente de ajuste del pH, puede usarse cualquier sustancia, siempre que pueda ajustar el pH a un intervalo deseado sin afectar adversamente a la tinta. Son ilustrativos como agentes de control del pH adecuados aminos como dietanolamina y trietanolamina, hidróxidos de elementos de metal alcalino como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, hidróxido de amonio cuaternario, hidróxido de fosfonio cuaternario y carbonatos de metales alcalinos como carbonato de litio, carbonato de sodio y carbonato de potasio.

Como reactivo de quelación, puede mencionarse, por ejemplo, tetraacetato de etilendiamina de sodio, nitrilotriacetato de sodio, triacetato de hidroxietilendiamina de sodio, dietilentriaminapentaacetato de sodio o diacetato de uramilo de sodio.

Como agente de prevención de oxidación, pueden mencionarse, por ejemplo, sulfitos ácidos, tiosulfato de sodio, tiodiglicolato de amonio, nitrito de diisopropilamonio, tetranitrato de pentaeritritol o nitrito de dicitlohexilamonio.

Pueden añadirse otros aditivos como un agente de absorción en el ultravioleta soluble en agua o un agente de absorción en el infrarrojo soluble en agua, según se desee.

El conjunto de tintas según la presente invención comprende al menos dos tintas A y B según se describe anteriormente. Cuando el conjunto de tintas se compone de dos tintas, una de ellas es la tinta A y la otra es la tinta B. Cuando el conjunto de tintas se compone de tres tintas, una de ellas es la tinta A y la otra es la tinta B. La tinta restante puede ser una tinta que contiene un material colorante que tiene un grupo aniónico similar al de A o una tinta que contiene una sal de amonio cuaternario similar a la tinta B. Alternativamente, la tinta restante puede ser una tinta perteneciente a una clase diferente de la de las tintas A y B. Cuando el conjunto de tintas se compone de cuatro tintas, una de ellas es la tinta A y otra es la tinta B. Una de las dos tintas restantes puede ser una tinta que contiene un material colorante que tiene un grupo aniónico similar al de A y la otra puede ser una tinta que contiene una sal de amonio cuaternario similar a la tinta B. Alternativamente, cada una de las dos tintas restantes puede ser una tinta que contiene un material colorante que tiene un grupo aniónico similar al de A o una tinta que contiene una sal de amonio cuaternario similar a la tinta B. Además, cada una de las dos tintas restantes puede ser una tinta perteneciente a una clase diferente de la de las tintas A y B.

Se prefiere que la tinta A del conjunto de tintas según la presente invención sea una tinta negra que contiene un material colorante de tipo autodispersión que comprende carbono portador de un grupo aniónico, o una tinta de color que contiene un material colorante de tipo autodispersión que comprende un pigmento orgánico portador de grupo aniónico. El material colorante B de la tinta B es preferentemente partículas finas coloreadas con un tinte o un pigmento.

El conjunto de tintas de la presente invención se usa para un aparato de grabación por inyección de tinta empleado habitualmente en el que una tinta del conjunto de tintas se eyecta desde una boquilla de impresión en la forma de gotitas líquidas finas mediante energía térmica o energía mecánica y se deja que se deposite en un medio de grabación, para formar con ello una imagen. Se prefiere que el medio de grabación tenga grado de encolado Stockigt de 3 segundos o más, más preferentemente 10 segundos o más, según el procedimiento de prueba de JIS-P-8.122. El límite superior del grado de encolado Stockigt es generalmente de 100 segundos aproximadamente.

Las propiedades de la tinta usadas en la presente invención pueden controlarse por control del pH de la misma. Cuando el pH de la tinta es 6 o más, la tinta exhibe buena estabilidad en almacenamiento. Los papeles de fotocopiado o los papeles de carta usados generalmente en las oficinas tienen un pH de 5 ó 6 y se denominan papel normal que tiene un grado de encolado Stockigt de 3 segundos o más según el procedimiento de prueba de JIS-P-8.122. Cuando la tinta se eyecta a una velocidad de 5 a 20 m/s en la forma de gotitas que tienen un peso de eyección de 2 ng a 50 ng desde una boquilla fina con un diámetro de 9 a 60 μm en el papel normal anterior con una cantidad adherida de un solo color de 1,5 g/m² a 30 g/m², pueden obtenerse imágenes de alta calidad y alta resolución mediante el procedimiento de grabación anterior. Sin embargo, cuando el pH es 9 o más, las propiedades pueden cambiarse fácilmente por degradación del tensioactivo descrito anteriormente (b) durante el almacenamiento. Así, se prefiere que el pH del medio de grabación sea de 6 a 9 cuando se usa el tensioactivo (b).

A continuación, se describirá un ejemplo de un aparato de grabación por inyección de tinta adecuado para grabación con la tinta acuosa mencionada anteriormente de la presente invención.

Primero, se hace referencia a la fig. 1 que ilustra un ejemplo de la constitución de un cabezal, que es la parte principal de un aparato de grabación por inyección de tinta que usa energía térmica. La fig. 1 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de un canal de tinta de un cabezal 13. El cabezal 13 puede prepararse fijando o adhiriendo una placa de vidrio, cerámica, silicio o plástico que tiene un canal (boquilla) 14 para expulsar una tinta, a un sustrato de un elemento de calentamiento 15. El sustrato del elemento de calentamiento incluye una capa protectora 16 formada

por óxido de silicio, nitruro de silicio, carburo de silicio o similar; electrodos 17-1 y 17-2 formados por aluminio, oro, una aleación de aluminio-cobre o similar; una capa de resistor de generación de calor 18 formada por un material que tiene un alto punto de fusión como HfB_2 , TaN, TaAl o similar; una capa de almacenamiento de calor 19 formada por óxido de silicio, óxido de aluminio o similar oxidados térmicamente; y un sustrato formado por un material que tiene buenas propiedades de radiación como silicio, aluminio, nitruro de aluminio o similar.

Cuando se aplica una señal eléctrica en la forma de pulsos a los electrodos 17-1 y 17-2 del cabezal 13, esa región del sustrato del elemento de radiación que se muestra por n se calienta rápidamente para formar burbujas en la tinta 21 que está en contacto con esa región. En consecuencia, el menisco 23 es proyectado por la presión. Así, la tinta 21 se eyecta a través de la boquilla 14 del cabezal y se expulsa desde un orificio 22 hacia un medio de grabación en forma de gotitas 24.

La fig. 2 ilustra un ejemplo de un aparato de grabación por inyección de tinta al que se incorpora el cabezal mencionado anteriormente. En la fig. 2, se designa como 61 una cuchilla que sirve como un elemento limpiador. La cuchilla 61 tiene un extremo asegurado fijamente a un elemento de sujeción de la cuchilla en forma de voladizo. La cuchilla 61 se sitúa en una posición adyacente a una zona de grabación del cabezal de grabación 65. En la forma de realización ilustrada, la cuchilla 61 se sostiene para proyección en una trayectoria a lo largo de la cual se desplaza el cabezal de grabación 65.

El número de referencia 62 designa una tapa 62 para una cara proyectada del cabezal de grabación 65. La tapa 62 se dispone en una posición inicial adyacente a la cuchilla 61. La tapa se configura para moverse en la dirección perpendicular a la dirección de movimiento del cabezal de grabación 65 y para engranarse con la cara de salida de la tinta del cabezal para taponar la misma. Se proporciona un elemento de absorción de tinta 63 adyacente a la cuchilla 61 y se sostiene para proyección en la trayectoria de desplazamiento del cabezal de grabación 65, de manera similar a la cuchilla 61. La cuchilla 61, la tapa 62 y el elemento de absorción de tinta 63 constituyen una sección de recuperación de la eyección 64. La humedad, el polvo y similares en la cara de salida de la tinta son eliminados por la cuchilla 61 y el elemento de absorción de tinta 63.

El número de referencia 65 designa el cabezal de grabación que tiene un medio de generación de energía para eyectar la tinta hacia el medio de grabación situado en oposición a la cara de salida al que se proporciona una salida. El cabezal de grabación 65 se monta en un carro 66 y se mueve por medio de éste. El carro 66 se engrana de forma deslizante con un eje de guía 67 y tiene una parte conectada a una cinta 69 accionada por un motor 68 (no mostrada). Así, el carro 66 puede moverse a lo largo del eje de guía 67 de manera que el cabezal de grabación pueda moverse en la zona de grabación y una parte adyacente de la misma.

Se designa como 51 una sección de alimentación de papel en la que se inserta el medio de grabación. Se designa como 52 un rodillo alimentador de papel accionado por un motor (no mostrado). Con esta construcción, el medio de grabación puede alimentarse en una posición opuesta a la cara de salida del cabezal de grabación 65, y se transporta a una sección de suministro de papel a la que se proporciona un rodillo de suministro de papel 53 conforme avanza la grabación. En la construcción anterior, cuando el cabezal de grabación 65 se devuelve a la posición inicial después de la terminación de la grabación, la tapa 62 de la sección de recuperación de la eyección 64 está en una posición retraída desde la trayectoria de desplazamiento del cabezal de grabación 65, mientras la cuchilla 61 se proyecta en la trayectoria de desplazamiento, de manera que se limpia la salida del cabezal de grabación 65.

Cuando la tapa 62 se engrana mediante la cara de salida del cabezal de grabación 65 para taponar, la tapa 62 se mueve de manera que se proyecta en la trayectoria de desplazamiento del cabezal de grabación 65. Cuando el cabezal de grabación 65 se mueve desde la posición inicial a la posición de inicio de grabación, la tapa 62 y la cuchilla 61 se sitúan en las mismas posiciones que las de limpieza según se ha descrito anteriormente. Por tanto, también durante este movimiento del cabezal de grabación puede limpiarse la cara de salida del cabezal de grabación 65. El cabezal de grabación se mueve a la posición inicial no sólo en el extremo de grabación o para recuperación de eyección, sino que además el cabezal de grabación vuelve en un intervalo predeterminado a la posición inicial adyacente a la zona de grabación durante su movimiento en la zona de grabación para grabación. El cabezal de grabación se limpia también en su retorno a la posición inicial.

La fig. 3 ilustra una forma de realización de un cartucho de tinta que contiene una tinta que se suministrará al cabezal de grabación por medio de un elemento de alimentación de tinta como un tubo. Se designa como 40 un depósito de tinta, por ejemplo, una bolsa de tinta, que contiene una tinta que se suministrará. La bolsa de tinta 40 tiene un extremo provisto de un tapón de goma 42. La tinta en la bolsa de tinta 40 puede suministrarse al cabezal a través de una aguja (no mostrada) insertada en el tapón 42. Se designa como 44 un elemento de absorción de tinta para recibir una tinta de desecho. Se prefiere que la superficie que estará en contacto con la tinta del depósito de tinta esté formada por una poliolefina, en particular polietileno.

En la forma de realización descrita anteriormente, el cabezal y el cartucho de tinta están separados. Sin embargo, como se muestra en la fig. 4, el aparato de grabación por eyección de tinta de la presente invención puede construirse en una estructura en la que se integran en una unidad. En la fig. 4, se designa como 70 una unidad de grabación en la que se aloja un depósito de tinta, como un elemento de absorción de tinta, que contiene una tinta. El aparato se configura de manera que la tinta en el elemento de absorción de tinta se eyecta en forma de gotitas desde una parte de cabezal 71 que tiene una pluralidad de orificios. En la presente invención se prefiere que el elemento de absorción de tinta

esté formado por una resina con base de poliuretano, celulosa, poliacetato de vinilo o poliolefina. Alternativamente, en vez de usar el elemento de absorción de tinta, puede usarse como depósito de tinta una bolsa de tinta que tiene un resorte dispuesto en ella. El número de referencia 72 designa una lumbrera de comunicación de aire a través de la cual la atmósfera exterior está en comunicación con el interior del cartucho. La unidad de grabación 70 es extraíble unida al carro 66 y se usa en vez del cabezal de grabación 66 mostrado en la fig. 2.

Como otro ejemplo preferible del aparato de grabación por eyección de tinta que usa energía dinámica, puede mencionarse un aparato de grabación por inyección de tinta a demanda que incluye una boquilla que forma un sustrato que tiene una pluralidad de boquillas, un elemento de generación de presión proporcionado en oposición a las boquillas y compuesto por un material piezoeléctrico y un material conductor, y una tinta rellena en un espacio alrededor del elemento de generación de presión. En este aparato, se aplica una tensión para desplazar el elemento de generación de presión, de manera que la tinta se eyecta en la forma de pequeñas gotitas desde las boquillas. Un ejemplo de la constitución del cabezal de grabación, que es una pieza principal del aparato de grabación, se muestra en la fig. 5.

El cabezal incluye un canal de tinta 80 en comunicación fluida con una cámara de tinta (no mostrada), una placa de orificios 81 para eyectar un volumen deseado de gotitas de tinta, una placa de vibración 82 para aplicar una presión directamente a la tinta, un elemento piezoeléctrico 83 unido a la placa de vibración 82 y desplazado a la recepción de una señal eléctrica y un sustrato 84 para asegurar sirviendo de soporte la placa de orificios 81, la placa de vibración 82, etc.

En la fig. 5, el canal de tinta 80 está formado por una resina fotosensible o material similar. En la placa de orificios 81 se proporciona una salida de tinta 85 formada perforando un metal como acero inoxidable o níquel usando electrodeposición o estampación y tiene una superficie en la que se proporciona una capa repelente de tinta formada por deposición eutéctica de níquel PTFE. La placa de vibración 82 está formada por una película metálica de acero inoxidable, níquel, titanio o similar, y una película de resina de alto módulo o similar. El dispositivo piezoeléctrico 83 está formado por un material dieléctrico como titanato de bario o PZT. El cabezal de grabación que tiene la constitución anterior funciona de la manera siguiente. Se aplica una tensión de pulso al dispositivo piezoeléctrico 83 para generar un esfuerzo de distorsión. Esta energía causa deformación de la placa vibratoria unida al dispositivo piezoeléctrico 83. Así, la tinta en el canal de tinta 80 se aprieta verticalmente de manera que se eyectan gotitas de tinta (no mostradas) desde la salida de tinta 85 de la placa de orificios 81 para grabación. El cabezal de grabación anterior puede estar incorporado en un aparato de grabación por inyección de tinta según se muestra en la fig. 4 para su uso. El funcionamiento de los otros componentes del aparato de grabación por inyección de tinta puede ser el mismo que en el ejemplo anterior.

Como una forma de realización preferida más del aparato de grabación por eyección de tinta que usa energía dinámica, se describirá un aparato de inyección de tinta que usa un accionador electrostático. La fig. 6 es una vista en sección transversal de un cabezal de eyección de tinta al que se aplica la presente invención. Como se muestra en la fig. 6, un cabezal de eyección de tinta 1 tiene una estructura en tres capas en la que un sustrato de silicio 2 está interpuesto entre una placa de boquilla superior 3 hecha de silicio y un sustrato inferior de vidrio de silicato de boro 4 que tiene un coeficiente de expansión térmica cercano al del silicio. En el sustrato central de silicio 2, se forman surcos por grabado desde una superficie (el lado superior en la fig. 6) para definir una pluralidad de cámaras de tinta independientes 5, una cámara de tinta común 6 para estas cámaras de tinta y unas trayectorias de alimentación de tinta 7 para conectar la cámara de tinta común 6 con la pluralidad de cámaras de tinta 5. Estos surcos están cubiertos con la placa de boquilla 3 para definir estas partes 5, 6 y 7.

Se proporcionan boquillas de tinta 11 en la placa de boquilla 3 en posiciones correspondientes a las partes de extremo delantero de cámaras de tinta 5 respectivas para comunicación fluida con las cámaras de tinta 5 correspondientes respectivas. En la placa de tinta 3 se proporciona también una lumbrera de alimentación de tinta en comunicación con la cámara de tinta común 6. La tinta se suministra desde un depósito externo de tinta (no mostrado) a la cámara de tinta común 6 a través de la lumbrera de alimentación de tinta. La tinta suministrada a la cámara de tinta común 6 se hace pasar a continuación a las cámaras de tinta independientes 5 a través de las trayectorias de alimentación de tinta 7.

Las cámaras de tinta 5 cuentan cada una con una pared inferior 8 que es suficientemente fina para actuar como un diafragma desplazable elásticamente en vertical en la fig. 6. Así, esta parte de la pared inferior 8 se refiere también como "diafragma" por conveniencia en la siguiente descripción.

La placa de vidrio 4 que está en contacto con el lado inferior del sustrato de silicio 2 tiene una superficie superior (en la que la placa de vidrio está en contacto con el sustrato de silicio 2) a la que se proporciona un rebaje grabado superficial 9 en una posición correspondiente a las cámaras de tinta 5 respectivas. Así, la pared inferior 8 de cada una de las cámaras de tinta 5 está en oposición a una superficie 92 del rebaje 9 del sustrato de vidrio 4, con un hueco muy pequeño definido entre ellas. Como el rebaje 9 del sustrato de vidrio 4 está enfrentado a las paredes inferiores 8 de las cámaras de tinta 5, el sustrato de vidrio 4 puede referirse también como "pared opuesta a la placa de vibración" o simplemente "pared opuesta" 91.

La pared inferior 8 de cada una de las cámaras de tinta 5 sirve para actuar como un electrodo para almacenar cargas eléctricas. Se proporciona un electrodo de segmento 10 en la superficie 92 del rebaje 9 del sustrato de vidrio 4 en una posición opuesta a la pared inferior 8 de cada una de las cámaras de tinta 5. La superficie de cada uno de

los electrodos de segmento 10 está cubierta por una capa aislante que tiene un grosor de G y está hecha de vidrio inorgánico. Así, cada uno de los electrodos de segmento 10 y la pared inferior 8 de la cámara de tinta correspondiente constituyen electrodos opuestos (una distancia entre los electrodos es G) con la capa aislante 9 interpuesta entre ellos.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación por medio de ejemplos pero no está limitada por los ejemplos. En los ejemplos, % es en peso.

Primero se describirán los ejemplos de preparación de tinta.

Ejemplo de preparación 1

Líquido de dispersión de negro de carbón (1) tratado con ácido hipocloroso

Se mezclaron suficientemente 300 gramos de negro de carbón ácido disponible comercialmente que tenía un pH de 2,5 (fabricado por Cabot Corporation, nombre comercial: MONARCH 1300) en 1.000 ml de agua, a lo que se añadieron gota a gota 450 g de hipoclorito de sodio (concentración de cloro efectiva: 12%). A continuación se agitó la mezcla a entre 100 y 105°C durante 8 horas. A continuación, se añadieron 100 g más de hipoclorito de sodio (concentración de cloro efectiva: 12%) al líquido de reacción y se dispersó la mezcla con una máquina de dispersión de tipo lateral durante 3 horas. La suspensión espesa resultante se diluyó con agua en un factor de 10, y el pH se ajustó con hidróxido de litio, seguido por desalinización y concentración usando una membrana de ultrafiltración hasta que se alcanzó una conductividad eléctrica de 0,2 mS/cc, obteniendo así un líquido de dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 15%. Esto se centrifugó para eliminar las partículas grandes y a continuación se filtró a través de un filtro de nailon de 1 µm para obtener Líquido de dispersión de negro de carbón 1 cuyas superficies contenían grupos de ácido carboxílico. El contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos según medida ICP. La concentración de iones de cloro fue de 10 ppm o menos. El tamaño de partícula medio (D50%) medido por Microtrack UPA fue de 95 nm.

Ejemplo de preparación 2

Líquido de dispersión de negro de carbón 2 tratado con agente de sulfonación

Se mezclaron suficientemente 150 gramos de pigmento de negro de carbón disponible comercialmente (fabricado por Degussa Corporation, nombre comercial de PRINTEX #85) en 400 ml de sulfolano, y se dispersó la mezcla minuciosamente mediante un triturador de bolas. A continuación, se añadieron a la mezcla 15 g de ácido amidosulfúrico, seguido por agitación a entre 140 y 150°C durante 10 horas. Se vertió la suspensión espesa resultante en 1.000 ml de agua de intercambio iónico y se sometió a centrifugado a 12.000 rpm de manera que se obtuvo una torta húmeda de negro de carbón tratado en superficie. Esta torta húmeda de negro de carbón se dispersó de nuevo en 2.000 ml de agua de intercambio iónico, y el pH se ajustó con hidróxido de litio, seguido por desalinización y concentración con una membrana de ultrafiltración. Así, se obtuvo un líquido de dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 10%. Este líquido se filtró a través de un filtro de nailon de 1 µm para obtener Líquido de dispersión de negro de carbón 2 cuyas superficies contienen grupos de ácido sulfónico. El contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos según medida ICP. La concentración de iones de ácido sulfúrico fue también de 100 ppm o menos. El tamaño de partícula medio fue de 80 nm.

Ejemplo de preparación 3

Líquido de dispersión de negro de carbón 3 tratado con compuesto diazo

Se mezclaron 1000 gramos de negro de carbón que tenía un área superficial de 230 m²/g y una absorción de aceite DBP de 70 ml/100 g y 34 g de ácido p-amino-N-benzoico y se dispersó en 750 g de agua, a lo que se añadieron 16 g de ácido nítrico gota a gota con agitación a 70°C. Después de mantenimiento durante cinco minutos, se añadió una solución de 11 g de nitrito de sodio disuelta en 50 g de agua a la mezcla de reacción, seguido por más agitación durante una hora. La suspensión espesa resultante se diluyó en un factor de 10, y se sometió a centrifugado para eliminar las partículas grandes. El pH se ajustó a entre 8 y 9 con dietanolamina, seguido por desalinización y concentración con una membrana de ultrafiltración. Así, se obtuvo un líquido de dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 15%. Este líquido se filtró a través de un filtro de polipropileno 0,5 µm para obtener Líquido de dispersión de negro de carbón 3 cuyas superficies contenían grupos de ácido fenilcarboxílico. El contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos según medida ICP. La concentración de iones de ácido nítrico fue de 10 ppm o menos. El tamaño de partícula medio fue de 99 nm.

ES 2 295 355 T3

Ejemplo de preparación 4

Líquido de dispersión de negro de carbón 4 tratado con compuesto diazo

Se mezclaron 202 gramos de negro de carbón que tenía un área superficial de 230 m²/g y un DBPA de 70 ml/100 g en una solución de 43 g de ácido sulfanílico disuelto en 2 litros de agua a 70°C aproximadamente con agitación. Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente con agitación, a lo que se añadieron a continuación 26,2 g de ácido nítrico concentrado y posteriormente 20,5 g de solución acuosa que contenía 20,5 g de nitrito de sodio para formar sal interna de hidróxido de 4-sulfobencenodiazonio que reaccionó con el negro de carbón con agitación hasta que cesó la formación de burbujas. La suspensión espesa resultante se diluyó y el pH se ajustó a entre 8 y 9 con hidróxido de litio. Esto se centrifugó para eliminar partículas grandes, seguido por desalinización y concentración con una membrana de ultrafiltración. Así, se obtuvo un líquido de dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 15%. Este líquido se filtró a través de un filtro de polipropileno de 1 µm para obtener Líquido de dispersión de negro de carbón 4 cuyas superficies contenían grupos de ácido fenilsulfónico. El contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos según medida ICP. La concentración de iones de ácido nítrico fue de 50 ppm o menos. El tamaño de partícula medio fue de 95 nm.

Ejemplo de preparación 5

Líquidos de dispersión de pigmentos de color que tienen superficies que contienen grupos de ácido carboxílico (Líquido de dispersión amarillo 1, Líquido de dispersión magenta 1, Líquido de dispersión cian 1)

Como pigmento amarillo, se preparó un pigmento que contenía un grupo de ácido carboxílico tratando C.I. Pigmento Amarillo 128 con plasma a baja temperatura. El pigmento se dispersó en agua de intercambio iónico y se sometió la dispersión a desalinización y concentración con una membrana de ultrafiltración para obtener Líquido de dispersión de pigmento amarillo 1 que tenía una concentración de pigmento del 15%. El tamaño de partícula medio fue de 70 nm, y el contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos.

De la misma manera que anteriormente, se preparó Líquido de dispersión magenta 1 que tenía una concentración de pigmento del 15% usando C.I. Pigmento Magenta 122 como pigmento magenta. El tamaño de partícula medio fue de 60 nm, y el contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos.

De manera similar, se preparó Líquido de dispersión cian 1 que tenía una concentración de pigmento del 15% usando C.I. Pigmento Cian 15:3 como pigmento cian. El tamaño de partícula medio fue de 80 nm, y el contenido total de Fe, Ca y Si fue de 100 ppm o menos.

Ejemplo de preparación 6

Líquidos de dispersión de pigmentos que usan agente dispersante (Dispersión que usa tensioactivo: Líquido de dispersión amarillo 2, Líquido de dispersión magenta 2, Líquido de dispersión cian 2; Dispersión que usa polímero: Líquido de dispersión amarillo 3, Líquido de dispersión magenta 3, Líquido de dispersión cian 3)

Pigmento amarillo: C.I. Pigmento Amarillo 128

Pigmento magenta: C.I. Pigmento Rojo 122

Pigmento cian: C.I. Pigmento Azul 15:3

Agente dispersante A: tensioactivo no iónico fabricado por Kao Corporation, EMULGEN 913), HLB: 15.5

Agente dispersante B: solución de resina acrílica acuosa fabricada por Johnson Polymer, JONCRYL 611 (neutralizada con amoníaco, contenido sólido del 20%), valor ácido: 57

(1) *Pulverización por trituración de sal*

En una desmenuzadora de 3,78 litros hecha de acero inoxidable (fabricado por Inoue Seisakusho Co. Ltd.), se cargaron 250 partes del pigmento anterior, 2.500 partes de cloruro de sodio y 200 partes de dietilenglicol y se desmenuzaron durante 3 horas. A continuación se vertió la mezcla resultante en 2,5 litros de agua caliente, y se agitó con una mezcladora de alta velocidad durante 1 hora aproximadamente mientras se calentaba a 80°C aproximadamente para formar una suspensión espesa. Esto se sometió a filtrado y lavado repetidos (total cinco veces) para eliminar el cloruro de sodio y el disolvente, obteniendo con ello un producto de pigmento más seco.

(2) *Tratamiento de superficie*

Se añadieron 20 partes del pigmento resultante, 5 partes (en términos de contenido sólido) del Agente dispersante A o B anterior y 75 partes de agua a un acondicionador de pintura y se dispersó la mezcla durante 3 horas. Se sometió la dispersión de pigmento acuoso resultante a centrifugado a 15.000 rpm durante 6 horas.

ES 2 295 355 T3

A 20 partes del pigmento así tratado en superficie, se añadieron 0,1 partes de agua amoniacal al 30% y 79,9 partes de agua purificada y se dispersó de nuevo la mezcla resultante en el acondicionador de pintura para obtener un líquido de pigmento concentrado. A 20 partes del pigmento que no se había sometido al tratamiento de superficie, se añadieron 5 partes (en términos de contenido sólido) de los Dispersantes B y 75 partes de agua purificada. La mezcla resultante se dispersó en el acondicionador de pintura, seguido por purificación con una membrana de ósmosis inversa. Así, se preparó un líquido de grabación concentrado para inyección de tinta.

Cada uno de los líquidos concentrados se filtró a través de un filtro de nailon de 1 μm y se filtró aún más a través de un filtro de polipropileno de 0,5 μm para proporcionar un líquido de dispersión para su uso. El contenido de Fe, Ca, y Si en cada uno de los líquidos de dispersión fue de 100 ppm o menos. El diámetro de partícula medio de los líquidos de dispersión fue como sigue:

Líquido de dispersión amarillo 2: 93 nm

Líquido de dispersión amarillo 3: 80 nm

Líquido de dispersión magenta 2: 60 nm

Líquido de dispersión magenta 3: 56 nm

Líquido de dispersión cian 2: 90 nm

Líquido de dispersión cian 3: 87 nm.

Usando partículas finas, cuyas superficies se colorean con un tinte o un pigmento, como el material colorante B de la tinta B en la presente invención, puede mejorarse aún más la capacidad de fijación y la eficacia de coloreado de la tinta en papel normal. Las partículas finas pueden ser partículas finas de polímero o partículas finas inorgánicas como sílice o alúmina. Por razones de brillo, se usan preferentemente partículas finas de polímero. Un ejemplo específico de partículas finas coloreadas es el preparado por un procedimiento desvelado en la Publicación de Patente No Examinada Japonesa n° 2000-53.898. El ejemplo mostrado a continuación está de acuerdo con dicho procedimiento.

Ejemplo de preparación 7

En un vaso de reacción sellable herméticamente equipado con una cuchilla de agitación, un condensador y un tubo de alimentación de gas nitrógeno, se cargaron 20 partes de metiletilcetona como disolvente de polimerización y la composición mostrada a continuación que contenía monómeros polimerizables insaturados como un alimentador inicial y un agente de transferencia de cadena de polimerización, y se realizó una purga suficiente con nitrógeno (las partes están en peso).

Metacrilato de metilo, monómero	12,8 partes
Metacrilato de 2-hidroxietilo, monómero	1,2 partes
Ácido metacrílico, monómero	2,9 partes
Macrómero de silicona (Chisso Corporation, FM-0711)	2 partes
Macrómero de estireno-acrilonitrilo (Toagosei Co., Ltd., AN-6)	1 parte
Mercaptoetanol (agente de transferencia cadena de polimerización)	0,3 partes

El líquido en el vaso de reacción se calentó a 65°C con agitación en una atmósfera de nitrógeno.

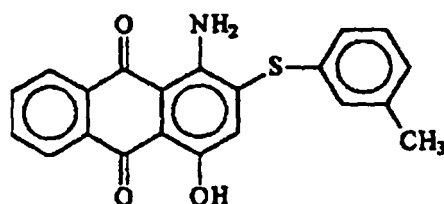
Además, la composición mostrada a continuación que contiene monómeros para suministro de goteo y un agente de transferencia de cadena de polimerización se mezcló con 60 partes de metiletilcetona, y 0,2 partes de 2,2'-azobis (2,4-dimetil-valeronitrilo), y se realizó suficiente purga con nitrógeno. La mezcla así obtenida se añadió gradualmente gota a gota al vaso de reacción anterior durante tres horas.

Metacrilato de metilo, monómero	51 partes
Metacrilato de 2-hidroxietilo, monómero	4,2 partes
Ácido metacrílico, monómero	11 partes
Macrómero de silicona (Chisso Corporation, FM-0711)	8 partes
Macrómero de estireno-acrilonitrilo (Toagosei Co., Ltd., AN-6)	4 partes
Mercaptoetanol (agente de transferencia cadena de polimerización)	1,2 partes

ES 2 295 355 T3

Dos horas después de la terminación de la adición gota a gota, se añadió a la misma una solución de 0,1 partes de 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo) disuelto en 5 partes de metiletilcetona, y se envejeció aún más la mezcla resultante a 65°C durante 2 horas y a 70°C durante otras 2 horas para obtener una solución de polímero de vinilo. Una parte de la solución de polímero de vinilo se secó a 105°C durante 2 horas a una presión reducida para eliminar completamente el disolvente y para aislar el polímero. El polímero tenía un peso molecular medio en peso de 10.000 aproximadamente y T_v de 180°C.

A continuación, se mezclaron 5 g del polímero de vinilo obtenido por secado al vacío de la solución de polímero de vinilo anterior, 25 g de tolueno y 5 g de tinte de antraquinona que tenía la siguiente composición para disolver completamente la misma. A esta disolución se añadieron 2 g de solución acuosa de hidróxido de sodio para neutralizar una parte de los grupos ácidos del polímero de vinilo. A continuación, se añadieron a la misma 300 g de agua de intercambio iónico y se agitó la mezcla y se emulsionó durante 30 minutos usando un dispositivo de emulsificación (NANOMAKER TM, fabricado por Nanomizer Co., Ltd.).



(v)

El producto emulsionado así obtenido se concentró eliminando completamente el tolueno a 60°C a presión reducida y eliminando una parte de agua. A continuación, se eliminaron impurezas como monómeros con una membrana de ultrafiltración para obtener Líquido de dispersión magenta 4 que contenía partículas finas de polímero de vinilo impregnadas con tinte dispersivo purificado (tamaño de partícula medio: 98 nm, concentración de sólidos: 10%).

De la misma manera que se describe anteriormente con la excepción de que se usa C.I. Amarillo Disperso 118 y C.I. Azul Disperso 36 como tintes, se obtuvieron respectivamente Líquido de dispersión amarillo 4 (tamaño de partícula medio: 98 nm, concentración de sólidos: 10%) y Líquido de dispersión cian 9 (tamaño de partícula medio: 98 nm, concentración de sólidos: 10%).

Ejemplo 1

Conjunto de tintas 1

(1) Se preparó tinta negra 1 ajustando el pH de la composición mostrada a continuación a 9,5 con solución acuosa de hidróxido de litio al 10%, seguido por filtrado a través de un filtro de TEFLON (politetrafluoroetileno) de 0,45 μ m.

Líquido de dispersión de carbono 1 (como concentración de sólidos en la tinta)	5%
Dietilenglicol	10%
Glicerol	10%
N-hidroxietilpirrolidona	2%
2-etil-1,3-hexanodiol	1%
Tensioactivo de la fórmula a-1 anterior	0,2%
Deshidroacetato de sodio	0,2%
Agua de intercambio iónico	equilibrio

(2) Se preparó tinta amarilla 1 mezclando y disolviendo la siguiente composición y ajustando el pH a 7,2 con hidróxido de sodio.

Líquido de dispersión amarillo 2 (como concentración de sólidos en la tinta)	3%
Compuesto de la fórmula (II) (X: ión nitrato)	2%
1,2,6-hexanotriol	4%
1,5-pentanodiol	8%

ES 2 295 355 T3

(Continuación)

	N-metil-2-pirrolidona	8%
5	Tensioactivo de la fórmula a-1 anterior	1,2%
	Tensioactivo de la fórmula d anterior (p, q = 10)	1,0%
	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula b-1	0,8%
	Urea	5%
10	Agua de intercambio iónico	equilibrio

(3) Se preparó tinta magenta 1 de la misma manera que en (1) anterior con la excepción de que se usó la siguiente composición y de que el pH se ajustó a 8,5 con hidróxido de litio.

15	Líquido de dispersión magenta 1	3%
	(como concentración de sólidos en la tinta)	
	Compuesto de la fórmula (III) (X: ión nitrato)	2%
20	Dietilenglicol	5%
	Glicerol	5%
	N-hidroxietilpirrolidona	10%
	Polímero de estireno-ácido acrílico	0,5%
25	Tensioactivo de la fórmula c anterior (R: C ₉ H ₁₉ , k: 12)	2%
	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula b-3	0,2%
	Deshidroacetato de sodio	0,2%
30	Agua de intercambio iónico	equilibrio

(4) Se preparó tinta cian 1 de la misma manera que en (1) anterior con la excepción de que se usó la siguiente composición y de que el pH se ajustó a 9,5 con hidróxido de litio.

35	Líquido de dispersión cian 2	2%
	Compuesto de la fórmula (III) (X: ión nitrato)	2,2%
	Etilenglicol	5%
40	Glicerol	2%
	1,5-pentanodiol	8%
	2-pirrolidona	2%
	Copolímero de bloque de polioxietileno	1%
45	Tensioactivo de la fórmula a-1 anterior	0,8%
	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula b-4	2%
	Urea	5%
	Benzoato de sodio	0,2%
50	Agua de intercambio iónico	equilibrio

Ejemplo 2

55 *Conjunto de tintas 2*

(1) Se preparó tinta negra 2 ajustando el pH de la composición mostrada a continuación a 7,8 con hidróxido de sodio.

60	Líquido de dispersión de carbono 3	4,2%
	Negro Rápido 2	1,5%
	Trietilenglicol	5%
65	Petriol	10%
	N-metil-2-pirrolidona	5%
	Tensioactivo de la fórmula a-5 anterior	2%

ES 2 295 355 T3

(Continuación)

5	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula b-2 Hidroxietilurea 2-piridintiol-1-óxido de sodio Agua de intercambio iónico	1,5% 5% 0,2% equilibrio
10	(2) Se preparó tinta amarilla 2 mezclando y disolviendo la siguiente composición y ajustando el pH a 8 con hidróxido de sodio.	
15	Amarillo Directo 132 Líquido de dispersión amarillo 4 (como concentración de sólidos en la tinta)	1,5% 1,5%
20	2-pirrolidona Glicerol Compuesto de la fórmula (II) (X: ión nitrato) Tensioactivo de la fórmula a-1 anterior Tensioactivo de la fórmula d anterior (p, q = 20) Tensioactivo de la fórmula d anterior (p, q = 10)	8% 7% 2% 1,2% 1% 1%
25	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula a-6 Alginato de sodio Hidroxietilurea Deshidroacetato de sodio	2% 0,1% 5% 0,2%
30	Agua de intercambio iónico	equilibrio
35	(3) Se preparó tinta magenta 2 mezclando y disolviendo la siguiente composición y ajustando el pH a 6,8 con hidróxido de litio.	
40	Líquido de dispersión magenta 4 AR 52 (Rojo Ácido 52) Compuesto de la fórmula (II) (X: ión lactato) N-metil-2-pirrolidona 1,5-pentanodiol Tensioactivo de la fórmula a-5 anterior Benzoato de sodio Nitrato de magnesio (ión metálico polivalente) Agua de intercambio iónico	2,8% 0,5% 1% 8% 8% 2% 0,5% 0,5% equilibrio
50	(4) Se preparó tinta cian 4 mezclando y disolviendo la siguiente composición y ajustando el pH a 9,5 con hidróxido de sodio.	
55	Líquido de dispersión cian 4 (como concentración de sólidos en la tinta) Tinte orgánico C3 mostrado anteriormente Compuesto de la fórmula (III) (X: ión lactato)	4,0% 1,2% 1%
60	Etilenglicol Glicerol 2-etil-1,3-hexanodiol 2-pirrolidona	5% 2% 2% 2%
65	Copolímero de bloque de polioxietileno Tensioactivo de la fórmula a-1 anterior	1% 0,8%

ES 2 295 355 T3

(Continuación)

	Solución acuosa al 25% de tensioactivo de la fórmula b-4	2%
5	Urea	5%
	Benzoato de sodio	0,2%
	Agua de intercambio iónico	equilibrio

10 Ejemplo comparativo 1

Se preparó el conjunto de tintas 3 de la misma manera que para el conjunto de tintas 1 del Ejemplo 1 con la salvedad de que no se usó el compuesto de la fórmula (II) en la Tinta amarilla 1, de que no se usó el compuesto de la fórmula (III) en la Tinta magenta 1 y de que no se usó el compuesto de la fórmula (III) en la Tinta cian 1.

15 Ejemplo comparativo 2

Se preparó el conjunto de tintas 4 de la misma manera que para el conjunto de tintas 2 del Ejemplo 2 con la salvedad de que no se usó el compuesto de la fórmula (II) en la Tinta amarilla 2, de que no se usó el compuesto de la fórmula (III) en la Tinta magenta 2 y de que no se usó el compuesto de la fórmula (III) en la Tinta cian 2.

Cada uno de los conjuntos de tintas de los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 se sometió a las pruebas siguientes.

25 (1) Claridad de imagen

Se realizó la impresión usando una impresora de inyección de tinta de un tipo de inyección de tinta térmico que tiene 300 boquillas que tienen un diámetro de boquilla para cada color de 18 μm y un paso de 600 ppp; una impresora de inyección de tinta de un tipo que emplea un PZT laminado para aplicar una presión a los canales de las cámaras de líquido y que tiene 300 boquillas con un diámetro para cada color de 28 μm y un paso de 200 ppp; y una impresora de inyección de tinta de un tipo que emplea un accionador electrostático para aplicar una presión a los canales de cámaras de líquido y que tiene 300 boquillas para cada color. A continuación, se determinó colectivamente la claridad de imagen por evaluación del corrimiento de tinta en las fronteras entre dos colores superpuestos, y la borrosidad, el tono y la densidad de las imágenes a ojo desnudo. También se evaluó el desarrollo del color en retroproyección. Como medio de impresión se usó papel reciclado disponible comercialmente, papel de buena calidad, papel de escritura, película brillante que tenía una capa absorbente de una resina soluble en agua y una hoja de retroproyección.

La claridad de imagen se valoró del modo siguiente:

5: No se observó corrimiento de tinta en las fronteras de dos colores superpuestos, y se obtuvieron imágenes con alta densidad y buena reproducción de color, con independencia del tipo de papel

4: Lo mismo que antes con la salvedad de que la densidad de imagen fue ligeramente baja

3: No se observó corrimiento de tinta en las fronteras de color, pero se observó falta de uniformidad en los colores secundarios en algunos de los papeles

2: Se observó corrimiento de tinta en las fronteras de color en algunos de los papeles

1: Se observó corrimiento de tinta en las fronteras de color en algunos de los papeles y las imágenes tenían baja densidad y eran poco claras

55 (2) Resistencia de las imágenes al agua

Se sumergieron las muestras de Imagen en agua a 30°C durante 1 minuto. Se midió un cambio en la densidad de imagen antes y después del tratamiento con un X-Rite 938. Se calculó la resistencia al agua (% de relación de desvanecimiento) mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de desvanecimiento (\%)} = [1 - (\text{densidad de imagen después de tratamiento} / \text{densidad de imagen antes de tratamiento})] \times 100$$

La resistencia al agua se valoró del modo siguiente:

5: 10% o menos en todos los tipos de papel

4: 20%

3: menos de 30%

2: 30% o más

1: 50% o más

(3) *Eficacia de secado de imagen*

Se apretó un papel de filtro en imágenes impresas en condiciones predeterminadas y se midió el tiempo hasta que la tinta dejó de transferirse al papel de filtro. La eficacia de secado se valoró del modo siguiente:

A: la tinta se secó en 10 segundos en todos los tipos de papel

B: la tinta no se secó en 10 segundos en todos los tipos de papel

(4) *Capacidad de conservación*

Se colocó cada tinta en un recipiente de polietileno y se guardó a -20°C, 5°C, 20°C y 70°C durante tres meses. Después del almacenamiento, se investigó un cambio en la tensión superficial, la viscosidad y el diámetro de partículas y la formación de precipitados. Los conjuntos de tintas que no exhibían cambios en las propiedades o similar en cualquiera de las condiciones anteriores se valoran como categoría A.

(5) *Fiabilidad después de pausa de impresión*

Se investigó el uso de una impresora de un tipo que tenía un cabezal accionado por un a PZT que tiene 128 boquillas con un diámetro de boquilla de 30 µm, la capacidad de reanudar la impresión después de una pausa sin taponar y las operaciones de limpieza. Se evaluó la fiabilidad observando la desviación de dirección del chorro y el cambio en el peso de las gotitas eyectadas según las valoraciones siguientes:

5: no se observaron problemas específicamente

4: el cambio en el peso de las gotitas fue pequeño y la desviación de la dirección del chorro estaba dentro del intervalo tolerable

3: se observó una pequeña desviación de la dirección del chorro

2: el cambio en el peso de las gotitas fue significativo pero no se observó obstrucción

1: se observó una obstrucción significativa

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

	Claridad de imagen	Resistencia de la imagen al agua	Eficacia de secado de la imagen	Capacidad de conservación	Fiabilidad de eyección
Ejemplo 1	5	5	A	A	5
Ejemplo 2	5	5	A	A	4
Ejemplo comparativo 1	no buena en 2RGB	4	A	A	5
Ejemplo comparativo 2	no buena en 3RGB	4	A	A	4

Aplicabilidad industrial

Como se apreciará a partir de lo anterior, cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una tinta A que contiene un material colorante que tiene un grupo aniónico y una tinta B que contiene una sal de amonio cuaternario específica, es posible obtener un conjunto de tintas capaz de exhibir excelente reproducibilidad de color secundaria en papel normal incluso cuando la imagen en color se forma a una alta velocidad.

ES 2 295 355 T3

Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una tinta negra que contiene un negro de carbón de tipo autodispersión, es posible obtener un conjunto de tintas capaz de suprimir el corrimiento de tinta en las fronteras entre negro e imágenes en color en papel normal.

5 Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una tinta A que contiene un pigmento orgánico de tipo autodispersión y una tinta B que contiene la sal de amonio cuaternario específica, es posible obtener un conjunto de tintas capaz de impedir que se produzca una amalgama de píxeles y una reducción de croma del color secundario, de manera que la reproducción de color puede efectuarse efectivamente en papel normal.

10 Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una combinación adecuada de materiales colorantes, es posible obtener un conjunto de tintas adecuado para formar imágenes en color en papel normal.

15 Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa un disolvente orgánico soluble en agua que puede ajustar la viscosidad de la tinta, que puede garantizar la propiedad de retención de humedad y que está libre de generación de agregación de materiales colorantes, es posible obtener un conjunto de tintas capaz de formar imágenes en papel normal incluso después de almacenamiento durante un periodo de tiempo largo

20 Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una clase específica de un tensioactivo adecuado para mejorar la humectabilidad en papel, es posible formar imágenes en papel normal de una manera satisfactoria. Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa un disolvente hidrófilo adecuado capaz de mejorar la humectabilidad de la tinta al papel y de impartir tendencia de penetración en el papel, es posible formar imágenes en papel normal de una manera más satisfactoria.

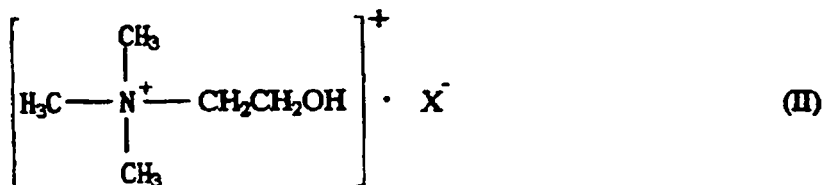
25 Cuando el conjunto de tintas para grabación por inyección de tinta según la presente invención usa una tinta que tiene un intervalo de pH específico, es posible obtener una propiedad de correspondencia adecuada con las partes usadas en el aparato de grabación.

30 Como el procedimiento de grabación por inyección de tinta según la presente invención usa el conjunto de tintas anterior, es posible formar, en una impresión de alta velocidad, imágenes en color de alta calidad que tienen excelente reproducibilidad de color secundario.

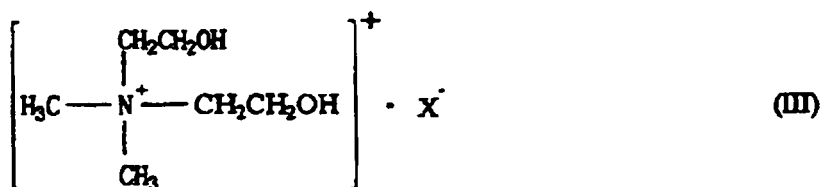
35 Un cartucho de tinta y el aparato para grabación por inyección de tinta según la presente invención pueden formar imágenes con excelente reproducibilidad de color secundaria incluso cuando las imágenes en color se forman a una alta velocidad, y el cartucho de tinta y el aparato contienen un conjunto de tintas que no tiene mala influencia en el cartucho de tinta.

REIVINDICACIONES

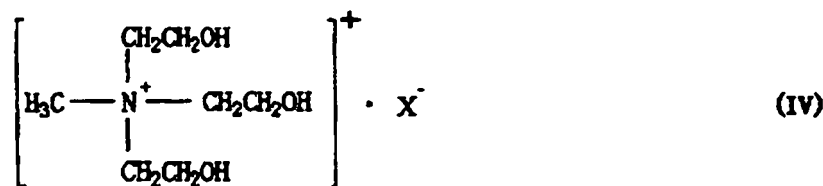
1. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta en el que al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se superponen para formar una imagen en color, en el que de las dos tintas acuosas A y B, una tinta A comprende un material colorante A que tiene un grupo aniónico y en el que la otra tinta B comprende un material colorante B y una sal de amonio cuaternario, **caracterizado** porque dicha sal de amonio cuaternario se representa por la fórmula general siguiente (II), (III) o (IV):



en la que X^- representa un contraión.



en la que X^- representa un contraión.



en la que X^- representa un contraión.

en el que el contraión es uno entre un ión nitrato y un ión lactato.

2. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en la reivindicación 1, en el que dicha tinta A es una tinta negra que contiene un pigmento de tipo autodispersión que comprende carbono portador de un grupo aniónico.

3. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en la reivindicación 1, en el que dicha tinta A es una tinta de color, que consiste en una tinta amarilla, una tinta cian y una tinta magenta, y en el que dicho material colorante A contenido en dicha tinta A es un pigmento de tipo autodispersión que tiene un grupo aniónico.

4. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicho material colorante B contenido en dicha tinta B es un material colorante insoluble en agua, y porque dicha tinta B comprende un agente dispersante polimérico.

5. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicho material colorante B contenido en dicha tinta B es un material colorante insoluble en agua, y porque dicha tinta B comprende un agente dispersante tensioactivo.

6. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicho material colorante B es un tinte que tiene un grupo de ácido carboxílico y/o un grupo de ácido sulfónico.

7. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación de inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicho material colorante B comprende partículas finas coloreadas con un tinte o un pigmento.

ES 2 295 355 T3

8. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque dicha tinta A y/o B comprende al menos un disolvente orgánico soluble en agua seleccionado entre el grupo que consiste en glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, tetraetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, polietilenglicol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, tioglicol, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-hidroxietil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

9. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque dicha tinta A y/o B comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre el grupo que consiste en tensioactivos de acetilenglicol, tensioactivos de éter alquílico de polioxietileno, tensioactivos de éter alquilfenílico de polioxietileno y tensioactivos que contienen flúor.

10. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque dicha tinta A y/o B comprende un tensioactivo de acetilenglicol que tiene 6 o más átomos de carbono en la cadena principal del mismo, y un éter fenílico de polioxietileno que tiene una fracción de polioxietileno que tiene un grado de polimerización de 5 a 12.

11. Un conjunto de tintas para su uso en un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque dicha tinta A y/o B tiene un pH de 6 a 11.

12. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta en el que un conjunto de tintas que comprende al menos dos tintas acuosas A y B que tienen diferentes tonos se usa para formar una imagen en color y en el que dichas al menos dos tintas acuosas A y B se superponen en un medio de grabación para formar una imagen en el mismo, **caracterizado** porque dicho conjunto de tintas usado es un conjunto de tintas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según se expone en la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicho medio de grabación tiene un grado de encolado a Stockigt de 3 o más segundos.

14. Un cartucho de tinta para grabación por inyección de tinta, que comprende recipientes de tinta que contienen un conjunto de tintas, **caracterizado** porque dicho conjunto de tintas es un conjunto de tintas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Un aparato de grabación por inyección de tinta que comprende recipientes de tinta o un cartucho de tinta que contiene un conjunto de tintas, **caracterizado** porque dicho conjunto de tintas es un conjunto de tintas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

FIG. 1

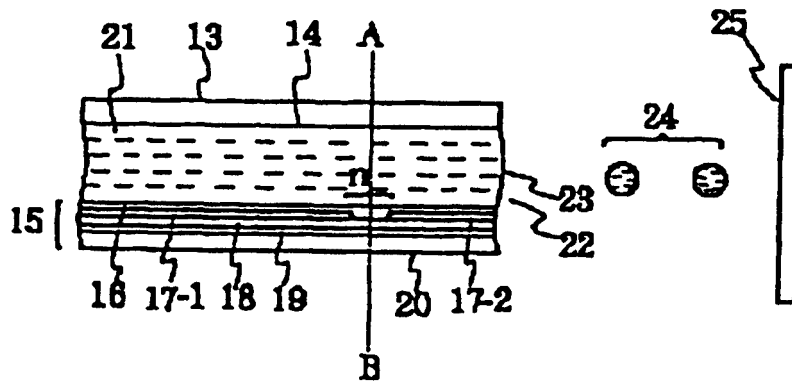


FIG. 2

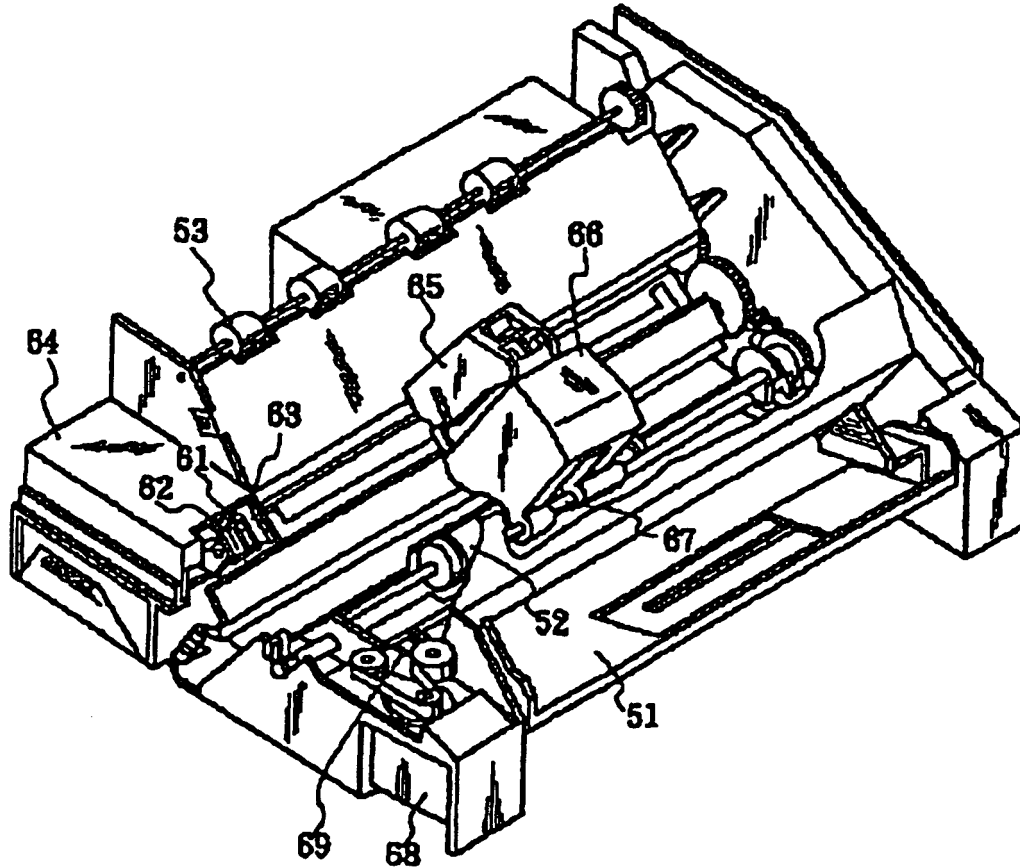


FIG. 3

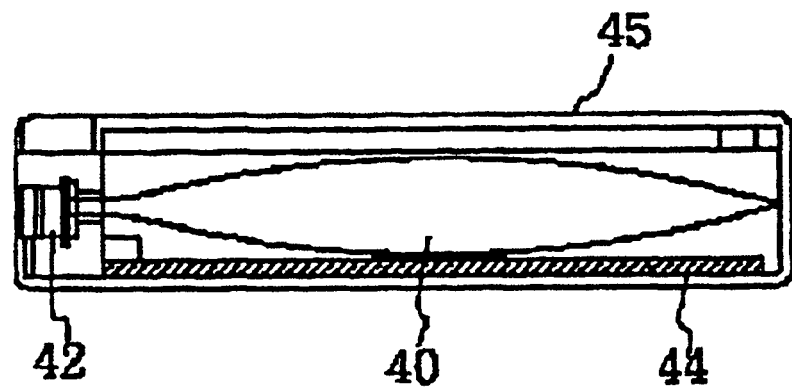


FIG. 4

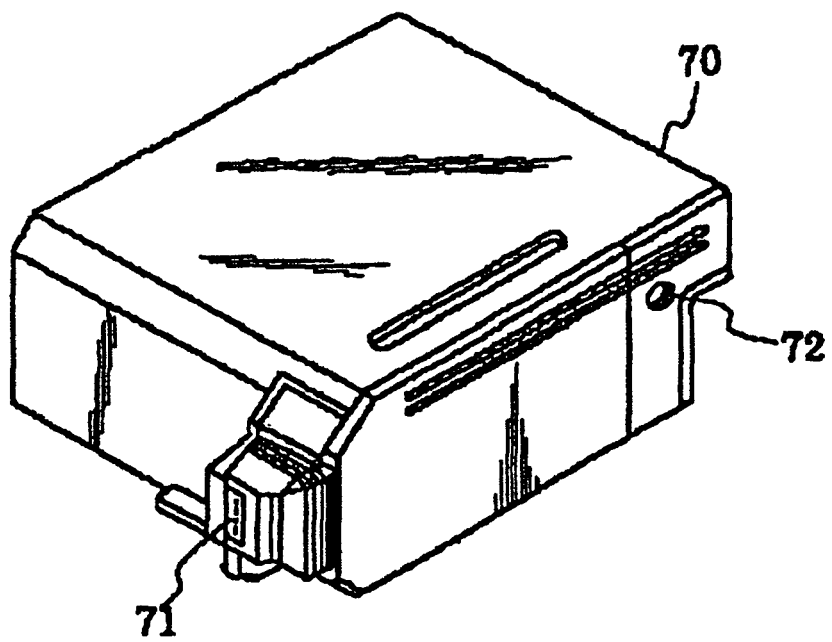


FIG. 5

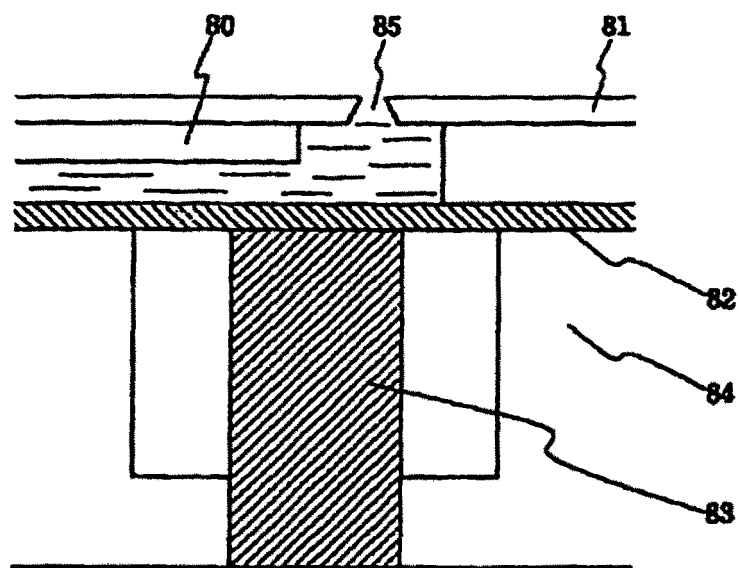


FIG. 6

