

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 925**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/54** (2014.01)

**B41M 5/50** (2006.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

**B41M 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2022 PCT/EP2022/069549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2023 WO23001650**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2022 E 22750703 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024 EP 4373896**

54 Título: **Composicion de pretratamiento para la impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:

**19.07.2021 EP 21186280**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.04.2025**

73 Titular/es:

**AGFA NV (100.00%)  
Septestraat 27  
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**YANG, BINGYU;  
LENAERTS, JENS y  
VAN AERT, HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

**ABRIL ABOGADOS, S.L.P.**

ES 3 014 925 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composicion de pretratamiento para la impresión por inyección de tinta.

5 **Campo de la invención**

La invención hace referencia a composiciones de precubrimiento adecuadas para el registro por inyección de tinta, más específicamente para la impresión por inyección de tinta en *liners* (hojas planas exteriores) para embalajes ondulados, cartones plegables y cartones ondulados.

10 **Antecedentes de la invención**

Hoy en día, el área de la pre-impresión digital de liners para embalajes ondulados y cartones ondulados es un área en crecimiento. La impresión previa de imprimaciones o precubrimientos mejora la calidad de imagen de la imagen que se imprime en el precubrimiento. La posibilidad de aplicar un precubrimiento solo en las áreas que llevarán la imagen permite reducir el consumo del precubrimiento.

La impresión por inyección de tinta es un área en crecimiento para la impresión de liners para embalajes ondulados y cartones ondulados. En la impresión de liners para cartones ondulados, normalmente se utiliza la impresión flexográfica o la impresión offset para aplicar un precubrimiento o una imprimación.

A fin de obtener imágenes de alta calidad, el precubrimiento es una composición que es capaz de recibir tinta y retener colorantes en la tinta en mayor medida que un sustrato que no se ha tratado con un precubrimiento. En particular, el precubrimiento es capaz de retener colorantes en la superficie o cerca de la superficie de un sustrato de manera que se puedan mejorar la densidad óptica y el gamut de colores de la imagen impresa en comparación con un sustrato poroso que no se ha tratado con el precubrimiento.

En el documento WO 2018/017089 se describe un precubrimiento pulverizable para embalajes ondulados de cartoncillo o cartón como material de embalaje. La composición de precubrimiento contiene una sal metálica polivalente, una cera, un agente de dispersión, un látex y agua. El látex incluye monómeros como estireno, 1,3-butadieno, acrilonitrilo o combinaciones de los mismos. Puesto que la capacidad de fijar pigmentos de color al sustrato todavía es moderada, se puede fácilmente eliminar la imagen del sustrato por frotado.

En el documento WO 2019/013785 se describe una composición de tratamiento para un liner de embalaje que incluye un agente fijador, una cera y un látex. El látex se estabiliza mediante grupos iónicos, por ejemplo grupos iónicos que se originan de grupos carboxílicos. La calidad de imagen de imágenes obtenidas por tintas acuosas proyectadas en la composición de tratamiento todavía sufre moteado y una mala difusión de tinta de las tintas acuosas, lo que se traduce en una densidad de color no homogénea en las áreas sólidas de las imágenes impresas.

Todavía hay necesidad de una composición de pretratamiento que confiere una calidad de imagen aceptable a las imágenes impresas por inyección de tinta y que tiene una resistencia aumentada al desgaste de la imagen de la superficie del liner.

45 **Resumen de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar una solución para los problemas descritos anteriormente. El objeto se ha conseguido proporcionando una composición de pretratamiento, tal y como se define en la reivindicación 1.

Otra realización de la invención es proporcionar un conjunto de fluidos que contiene una tinta de inyección acuosa y una composición de pretratamiento de la reivindicación 1, tal y como se define en la reivindicación 7.

Otra realización de la invención es proporcionar un procedimiento de impresión en el que se utiliza la composición de pretratamiento de la reivindicación 1, tal y como se define en la reivindicación 9.

Otros aspectos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán más evidentes en la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la presente invención. Realizaciones específicas de la presente invención también se describen en las reivindicaciones dependientes.

60 **Breve descripción de los dibujos**

Fig. 1.: patrón utilizado para la impresión por inyección de tinta durante la evaluación de la calidad de imagen y de las propiedades físicas de imágenes obtenidas con composiciones de pretratamiento. El patrón contiene áreas sólidas y texto negativo que tiene distintos tamaños entre 1 pt y 16 pt.

## Descripción de realizaciones

### A. Conjunto de fluidos que comprende una composición de pretratamiento y una tinta de inyección acuosa

#### 5 A. 1. Composición de pretratamiento

##### A.1.1. Partícula de resina

10 La composición de pretratamiento según la invención comprende una partícula de resina que se dispersa en el medio acuoso de la composición. La resina se selecciona del grupo que consta de poli(uretanos) y copolímeros de los mismos, resinas acrílicas y copolímeros de los mismos, poli(ésteres) y copolímeros de los mismos, poli(estirenos) y copolímeros de los mismos, poli(vinilamidas) y copolímeros de las mismas, derivados de alcohol poli(vinílico) y copolímeros de los mismos, poli(acetales) y copolímeros de los mismos, poli(éteres) y copolímeros de los mismos, poli(viniléteres) y copolímeros de los mismos, poli(vinilésteres) y copolímeros de los mismos, poli(imidas) y copolímeros de las mismas, poli(iminas) y copolímeros de las mismas, policarbonatos y copolímeros de los mismos, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros del mismo, poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros del mismo, ácidos poli(ámicos) y copolímeros de los mismos, poli(sacáridos) y derivados de los mismos y celulosa y derivados de la misma. La partícula de resina se estabiliza mediante un grupo no iónico o un compuesto no iónico o anfifílico. Por grupos no iónicos debe entenderse grupos que están enlazados covalentemente a la partícula de resina.

20 Para ser compatible con agentes fijadores en la composición de pretratamiento, como sales metálicas multivalentes o polímeros catiónicos, la partícula de resina es preferiblemente no iónica y estabilizada estéricamente.

25 Esta estabilización estérica para obtener una dispersión acuosa de partículas de resina se obtiene enlazando covalentemente un grupo oligomérico o polimérico a la partícula de resina. También se puede obtener una dispersión de partículas de resina no iónicas estabilizadas utilizando tensioactivos no iónicos. Cuando el tensioactivo no está inmovilizado a la partícula de resina, se obtiene una resistencia al agua más inferior. Por este motivo, las dispersiones de partículas de resina se estabilizan preferiblemente mediante grupos no iónicos solubles en agua o segmentos de polímero que están enlazados covalentemente a la partícula de resina.

30 La dispersión de partículas de resina se puede preparar de diferentes maneras, por ejemplo por copolimerización en emulsión para copolímeros acrílicos, mediante un proceso con disolventes y un procedimiento subsiguiente de dispersión de alto cizallamiento para la síntesis de una dispersión de poliuretano, mediante una técnica de dispersión de Perutz (por ejemplo disolviendo el polímero en un disolvente inmiscible en agua, como acetato de etilo, dispersando la solución de polímero en agua y evaporando el disolvente inmiscible en agua).

35 Para las dispersiones de poli(uretano), se puede realizar una estabilización no iónica utilizando dioles de poliéter en la preparación de la resina de poli(uretano). Preferiblemente, el diol de poliéter en la presente invención es Ymer N180, Ymer N120, Ymer N90 o Tegomer D 3403, es decir,  $\alpha$ -[2,2-bis(hidroximetil)butil]- $\omega$ -metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo). Estos dioles se pueden preparar a partir de oxetano de propano de trimetilol (TMPO). En el documento Fock, J., Möhring, V., Polyether-1,2- and -1,3-dioles as macromonomers for the synthesis of graft copolymers, 1. Synthesis and characterization of the macromonomers. Die Makromolekulare Chemie 1990, 191 (12), 3045-3057, se describe un posible procedimiento de síntesis. Por lo general, también se pueden utilizar otros 1,2- o 1,3-dioles de poliéter.

45 El uso de 1,2- o 1,3-dioles de poliéter tiene la ventaja de que tales cadenas laterales de poliéter proporcionan una estabilización estérica adicional. También se pueden utilizar óxidos de polialquileno con un grupo  $\alpha,\omega$ -bishidroxilo terminal, pero estos tienen mayor dificultad para orientarse por sí mismos hacia la fase acuosa en comparación con dioles en los que ambos grupos hidroxilo están en un solo lado del poliéter y se forma un copolímero de injerto durante la copolimerización.

50 También se pueden utilizar poliéteres con un grupo monohidroxilo terminal, pero estos proporcionan un copolímero de bloque durante la copolimerización. Por lo general, se prefieren los copolímeros de injerto para obtener la estabilización estérica con cadenas de óxido de polialquileno. Preferiblemente, los segmentos de óxido de polialquileno tienen un elevado contenido de etilenglicol para proporcionar solubilidad en agua, en particular cuando la composición de pretratamiento contiene un elevado contenido de agua.

60 Los dioles con el nombre comercial Ymer de la empresa Perstorp están basados en óxido de etileno y proporcionan una buena solubilidad en agua. Estos telómeros de diol son adecuados para formar bloques para polimerizaciones por policondensación y para la preparación de poliuretanos, poliésteres o policarbonatos que tienen un injerto de poliéter.

Para la polimerización por adición, por ejemplo la preparación de poliacrilatos, se pueden utilizar poliéteres que tienen un grupo monometacrilato o monoacrilato terminal para preparar copolímeros de injerto que tienen cadenas laterales de poliéter. Ejemplos de macrómeros adecuados para polimerizaciones por adición son el monometacrilato de

5 polietilenglicol (número de registro CAS 25736-86-1), el monoacrilato de polietilenglicol (número de registro CAS 26403-58-7), el monometacrilato de éter monometílico de polietilenglicol (número de registro CAS 26915-72-0), el acrilato de éter metílico de polietilenglicol (número de registro CAS 32171-39-4), el metacrilato de monoglicidilo de monometoxipolietilenglicol (número de registro CAS 152952-46-0), el  $\alpha$ -[2-hidroxi-3-[(1-oxo-2-propenil)oxi]propil]- $\omega$ -metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo) (52656-37-8), el  $\alpha$ -(3-carboxi-1-oxo-2-propen-1-il)- $\omega$ -metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo) (número de registro CAS 62884-81-50 o el  $\alpha,\alpha'$ -(1,4-dioxo-2-buten-1,4-diil)bis[ $\omega$ -metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo) (número de registro CAS 164659-91-0).

10 Los poliéteres monofuncionales con una función oxirano también son adecuados para preparar polímeros que tienen injertos de poliéter a través de una polimerización por apertura de anillo o para usarse en reacciones de modificación de polímeros, tales como el éter monoglicidílico de polietilenglicol (número de registro CAS 27252-81-90) o el  $\alpha$ -[(3-metil-3-oxetaniil)metil]- $\omega$ -hidroxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo) (número de registro CAS 84032-51-9).

15 El copolímero de injerto de poliéter también se puede obtener a través de una reacción de un poliéter que tiene un grupo amina terminal. Al reaccionar con un poliéter que tiene un grupo amina terminal, los polímeros que tienen una función anhídrido glicidílico o maleico podrían proporcionar un copolímero de injerto adecuado. Poliéteres típicos que tienen un grupo amina terminal son, por ejemplo, el éter metílico de aminopoli(etilenglicol) (número de registro CAS 80506-64-5) y el éter 2-aminoetílico de polietilenglicol (número de registro CAS 32130-27-1).

20 La estabilización no iónica de partículas de resina también se puede realizar mediante la incorporación de derivados de polisacárido o azúcar, como el D-manopiranosido de 2-[(2-metil-1-oxo-2-propen-1-il)oxi]etilo (número de registro CAS 132153-56-1) o el  $\alpha$ -D-glucopiranosido de  $\alpha$ -D-glucopiranosil-6-O-[2-[(2-metil-1-oxo-2-propen-1-il)oxi]etilo] (número de registro CAS 1448612-64-3).

25 La estabilización estérica también se puede realizar mediante la adición de un compuesto no iónico o anfifílico, como polímeros hidrófilos, como copolímeros de alcohol polivinílico, derivados de celulosa, derivados de dextrina o otros polisacáridos. Esta estabilización es bien conocida para las dispersiones o emulsiones de polímeros basadas en copolímeros o homopolímeros de acetato de vinilo.

30 Una dispersión de partículas de resina preferida incorporada en la composición de pretratamiento según la invención está basada en dispersiones de partículas de poliuretano. En la síntesis de poliuretano, es posible implementar diferentes polioles para obtener propiedades físicas, mecánicas o ópticas adecuadas, como la adhesión al sustrato utilizado, la resistencia al agua, la resistencia a disolventes, la resistencia a los agentes meteorológicos, la resistencia al rayado, el brillo o la opacidad, etc... Los polioles regularmente utilizados son polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, poliol de poliamida, polioles de poliácrlato y polioles de poliolefina. Además de los polioles poliméricos, también se pueden utilizar dioles de bajo peso molar y dioles que pueden tener afinidad por la fase acuosa, como el ácido propanoico de dimetilol. A fin de obtener una buena compatibilidad con sales multivalentes, se prefiere el uso de dioles de poliéter solubles en agua.

40 Al hacer reaccionar los diferentes polioles con un diisocianato, isocianato modificado o poliisocianato modificado, se puede obtener la resina de poliuretano (PU) requerida. Diisocianatos adecuados son el diisocianato de isoforona (IPDI), el diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (H12MDI), el diisocianato de 2,4,4'-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), el diisocianato de hexametileno (HMDI), el diisocianato de pentametileno (PDI), el diisocianato de tolileno (TDI), el diisocianato de xileno (XDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI). Esta resina de poliuretano PU suele prepararse en un disolvente orgánico, como acetona o MEK, dispersada en agua añadiendo agua a alta velocidad de cizallamiento y a continuación evaporando el disolvente orgánico.

50 La cantidad de la partícula de resina en la composición de precubrimiento se encuentra entre el 1% en peso y el 50% en peso, preferiblemente entre el 5% en peso y el 45% en peso, más preferiblemente entre el 20% en peso y el 40% en peso con respecto al contenido total de sólidos de la composición de precubrimiento. Una cantidad que supera estos valores tiene un efecto negativo en la fiabilidad de proyección de la composición de precubrimiento a la hora de aplicarla mediante un técnica de proyección (chorro).

55 Dispersiones de PU comerciales adecuadas son, por ejemplo, Vondic 2220 y Vondic 1980NE comercializadas por Toyobo, Printrite DP375 y Printrite PD379, comercializadas por Lubrizol, Esacote PU3511, comercializada por Lamberti, Neorez R9340, comercializada por DSM y 2019WTT001-3, comercializado por BASF.

#### A.1.2. Dispersante no iónico

60 La composición de pretratamiento de la invención además incluye un dispersante no iónico, preferiblemente un agente dispersante polimérico no iónico.

Dispersantes no iónicos adecuados son agentes dispersantes poliméricos, tensioactivos no iónicos y polímeros segmentados, tales como copolímeros de injerto, copolímeros de bloque, copolímeros de estrella ramificados,

copolímeros de peine o copolímeros de gradiente. Estos agentes dispersantes poliméricos son preferiblemente estructuras anfílicas que tienen al menos un segmento que es soluble, dispersable o compatible en medios acuosos. El medio no es necesariamente agua, pero también puede ser una mezcla con otros disolventes. En las tintas de inyección acuosas, también se pueden añadir otros disolventes solubles en agua, tales como propilenglicol, glicerol, éter monometílico de dipropilenglicol y pirrolidona de 2-hidroxietilo. Al menos un segmento o una parte del agente dispersante polimérico debería ser compatible con el medio de disolvente de la tinta.

Ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados como dispersantes no iónicos son etoxilatos de alquilo, etoxilatos de alquilarilo, alcoxilatos de alquilo basados en óxido de etileno, copolímeros de óxido de butileno y/o de óxido de propileno, alcoxilatos de triestirilo y alcoxilatos de alquilfenol. Los tensioactivos alcoxilados más regulares preparados utilizando diferentes unidades de óxido de alquileo están basados en EO (óxido de etileno) y PO (óxido de propileno), pero pueden también estar basados en óxido de etileno y óxido de butileno (BO) o óxido de etileno y óxido de estireno (SO). La hidrofiliidad del segmento hidrófilo puede modificarse variando el número de unidades de EO, pero, en lugar de EO, también se pueden utilizar otras unidades de óxido de alquileo hidrófilas, tales como las basadas en glicidol, otros oxiranos, glicerol, glucitol, glucósido, etc.. Nombres comerciales típicos son Lutensol (BASF), Plurafac (BASF), Lucramul (Levaco Chemicals), Tergitol (Dow), Etocas (Croda), Pionin (NOF), Emulsogen (Clariant) y Silco sperse (Keim Additec)

La parte hidrófoba en el tensioactivo no iónico puede estar basado en un grupo alquilo, arilo o alquilarilo, pero también puede estar basado en un segmento de polímero más hidrófobo, como poliéteres, tales como óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, poliésteres, tales como policaprolactona, poliacrilato (por ejemplo PMMA), poliestireno, éster polivinílico, éter polivinílico, poliuretano, poliurea y poliamida.

Dispersantes poliméricos adecuados son agentes dispersantes anfílicos que tienen segmentos hidrófobos poliméricos o oligoméricos. También se denominan copolímeros segmentados. Ejemplos típicos son copolímeros dibloque o tribloque basados en EO y PO. Nombres comerciales típicos son las clases Pluronic RPE o las clases Pluronic PE, comercializadas por BASF, y las clases Synperonic de Croda. En el caso de los copolímeros tribloque, la polaridad de los bloques terminales difiere de la del bloque central. Los bloques más polares se pueden situar en posición terminal, pero también pueden situarse en el centro como bloque central. Además de copolímeros dibloque y tribloque, también se pueden utilizar copolímeros multibloque.

Son particularmente preferidos los copolímeros basados en EO y PO que tienen un peso molecular medio entre 3.000 g/mol y 10.000 g/mol, más preferiblemente entre 4.000 g/mol y 8.500 g/mol y que tienen una proporción en peso PPO/PEO de entre 0,3 y 2,5. Composiciones de prerecubrimiento que tienen copolímeros cuyo peso molecular se encuentra en este rango y que tienen la proporción en peso PPO/PEO anterior son incluso más eficaces en cuanto a la estabilidad de almacenamiento y la calidad de imagen. El valor Mw medio (masa molar media) se determina a partir del número OH (mg KOH/g) obtenido por titulación, por ejemplo, utilizando el procedimiento ISO 4326.

El dispersante no iónico está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad que se encuentra entre más del 0% en peso y el 40% en peso con respecto al contenido total de sólidos secos de la composición de tratamiento, más preferiblemente en una cantidad que se encuentra entre el 2% en peso y el 35% en peso con respecto al contenido total de sólidos secos de la composición de tratamiento, lo más preferiblemente en una cantidad que se encuentra entre el 5% en peso y el 30% en peso con respecto al contenido total de sólidos secos de la composición de tratamiento.

Preferiblemente, el dispersante no iónico se selecciona del grupo que consta de un alquilacrilato de polietilenglicol de trialquilarilo y un metacrilato de polidimetilsiloxano-co-polietilenglicol. En otro aspecto de la invención, el agente dispersante puede ser un dispersante a base de un copolímero de bloque.

Un dispersante no iónico adecuado incluye SILCO SPERSE™ HLD-6, comercializado por Silcona GmbH 8 Co., KG (Stromberg, Alemania). SILCO SPERSE™ HLD-6 es un dispersante polimérico no iónico amarillento que tiene grupos que se caracterizan por tener una alta afinidad por pigmentos.

#### A.1.3. Cera

La composición de pretratamiento según la invención comprende una cera. La cera puede mejorar la durabilidad de tinta durante la ondulación. Por lo general, en la composición de pretratamiento se puede utilizar cualquier cera. Por lo tanto, la cera puede ser una cera de polietileno, una cera de petróleo, una cera de parafina, una cera de carnauba, una cera de polipropileno, una cera cristalina y una cera microcristalina, una cera de amida (oleamida, estearamida, erucamida, amida cíclica, etc...), y combinaciones de las mismas. En un aspecto de la invención, la cera puede ser una cera de polietileno de alta densidad. En otro aspecto, la cera puede ser una cera de polipropileno micronizada, por ejemplo Mju:Cera 4810, comercializada por Cerona GmbH.

En un aspecto de la invención, la cera puede ser una cera de polietileno o una cera de parafina modificada. Un ejemplo de una cera de polietileno incluye una cera de polietileno de alta densidad (HDPE) cuya densidad puede variar entre

alrededor de 0,93 g/ml y alrededor de 0,97 g/ml. La densidad de HDPE es generalmente superior a la densidad de polietileno de baja densidad (LDPE) debido, al menos en parte, a una menor cantidad de ramificación molecular en HDPE. Un ejemplo de partículas de cera de parafina modificada incluye cera de parafina que se ha modificado para mejorar la solubilidad en agua, por ejemplo, por emulsificación. La cera de parafina modificada puede ser modificada en su superficie, modificada químicamente, etc. Algunos ejemplos específicos de cera que se pueden utilizar incluyen las ceras de la serie JONCRYL Cera (como JONCRYL Cera 22, JONCRYL Cera 26 y JONCRYL Cera 120, comercializadas por BASF Corp.), las ceras de la serie AQUACER (como AQUACER 498, AQUACER 501, AQUACER 505, AQUACER 513, AQUACER 530, AQUACER 531, AQUACER 535, AQUACER 537, AQUACER 539 y AQUACER 552, comercializadas por BYK-Gardner, Columbia, Md.) y Liquilube 404E de Lubrizol. Sin embargo, la cera también puede seleccionarse entre las ceras dispersadas en agua comercializadas por Micro Powders, Inc., Tarrytown, N.Y.

La cera puede tener i) una elevada temperatura de fusión T y/o ii) un pequeño tamaño medio de partícula. En un ejemplo, la cera puede tener un elevado valor T, por ejemplo un valor T<sub>g</sub> igual o superior a alrededor de 100°C. En un ejemplo, el valor T de la cera puede variar entre alrededor de 100°C y alrededor de 150°C. En otro ejemplo, el valor T de la cera puede variar entre alrededor de 110°C y alrededor de 135°C. Además, la cera puede tener un tamaño medio de partícula (es decir, un diámetro efectivo, suponiendo que las partículas de cera individuales no son perfectamente esféricas) que se encuentra entre 0,03 µm y 15 µm. En otro ejemplo, las partículas de cera pueden tener un tamaño medio de partícula entre 0,05 µm y 10 µm, más preferiblemente entre 0,09 µm y 0,50 µm (D50). El tamaño de partícula de la cera puede medirse mediante varias técnicas, como la dispersión de luz dinámica. Cuando el tamaño de partícula supera estos límites superiores, es probable que surjan problemas de fiabilidad de proyección de la composición de prerecubrimiento.

La cera puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad que se encuentra entre el 5% en peso y el 25% en peso, más preferiblemente entre el 10% en peso y el 20% en peso con respecto al peso total de sólidos de la composición de pretratamiento.

#### A.1.4. Agente fijador

El agente fijador presente en la composición de pretratamiento es preferiblemente una sal metálica multivalente o un polímero catiónico.

La sal metálica polivalente puede estar presente en la composición de pretratamiento para mejorar la calidad de impresión por inyección de tinta. Por lo general, la sal metálica polivalente puede ser cualquier sal metálica polivalente soluble en agua. En ejemplos específicos, la sal metálica polivalente puede incluir cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>), cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>), sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>), cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>), nitrato de calcio (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), nitrato de magnesio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), acetato de magnesio (Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), acetato de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) propionato de calcio (Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>) o una combinación de los mismos. En un ejemplo particular, la sal metálica polivalente puede ser el cloruro de calcio. En otros ejemplos, la sal metálica polivalente puede incluir un catión de metal que se selecciona entre el calcio, el cobre, el níquel, el magnesio, el zinc, el bario, el hierro, el aluminio, el cromo u otro metal polivalente.

La sal metálica polivalente también puede incluir un anión. En algunos ejemplos, el anión puede ser fluoruro, cloruro, yoduro, bromuro, nitrato, clorato, sulfato, acetato o RCOO<sup>-</sup>, en el que R es hidrógeno o cualquier cadena de hidrocarburo de bajo peso molecular, por ejemplo, C1 a C12. En un ejemplo más específico, el anión puede ser un carboxilato derivado de un ácido monocarboxílico alifático saturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un ácido monocarboxílico carbocíclico que tiene 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos del ácido monocarboxílico alifático saturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono pueden incluir el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propanoico, el ácido butírico, el ácido isobutírico, el ácido valérico, el ácido isovalérico, el ácido pivalico y/o el ácido hexanoico. La sal catiónica también puede ser una mezcla de dos o más sales catiónicas distintas.

En algunos casos, la sal metálica polivalente puede estar presente en una cantidad de entre el 1% en peso y el 99% en peso con respecto al peso total de la composición de pretratamiento. En ejemplos más específicos, la sal metálica polivalente puede estar presente en una cantidad de entre el 5% en peso y el 65% en peso, más preferiblemente entre el 25% en peso y el 60% en peso con respecto al contenido de sólidos de la composición de pretratamiento. Si las cantidades son inferiores a los límites inferiores, la fijación de los colorantes resulta insuficiente, lo que se traduce en una reducción de la calidad de imagen.

Polímeros catiónicos poliméricos adecuados como agente fijador en la composición de pretratamiento contienen o bien guanidinio o bien funcionalidades de amonio totalmente cuaternizadas, tales como copolímeros de poliamina cuaternizados. Por lo general, el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) del polímero catiónico permite una viscosidad de menos de 25 cP a 25°C, como medida mediante un viscosímetro Brookfield. Un valor M<sub>w</sub> típico es inferior a 500.000 y en un aspecto, menos de 50.000.

Entre clases adecuadas de polímeros catiónicos útiles se incluyen, sin limitarse a los mismos, poliaminas cuaternizadas, policationes de dicianidamida, copolímeros de cloruro de amonio de dialildimetilo, polímeros de

dimetilaminoetil(met)acrilato cuaternizados, polímeros de vinilimidazol cuaternizados, polímeros de alquilguanidina, iminas de polietileno alcoxladas y mezclas de los mismos.

#### A.1.5. Vehículo

5 La composición de pretratamiento acuosa según la invención comprende agua como vehículo. El vehículo acuoso puede incluir uno o más disolventes orgánicos solubles en agua.

10 Los uno o más disolventes orgánicos se pueden añadir por diferentes razones. Por ejemplo, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución de un compuesto en la composición de pretratamiento que va a ser preparada, para mejorar la penetración en sustratos porosos o para prevenir que la composición de pretratamiento se seque rápidamente en la boquilla del cabezal de impresión por inyección de tinta. Disolventes orgánicos solubles en agua preferibles son polioles (por ejemplo, etilenglicol, glicerina, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, tetraetilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,2,4-butanotriol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,3-butanodiol, y 2-metil-1,3-propanodiol), N-hidroxi-etil-pirrolidona, N-butilpirrolidona, aminas (por ejemplo, etanolamina y 2-(dimetilamino)-etanol), alcoholes monohídricos (por ejemplo, metanol, etanol y butanol), éteres alquílicos de alcoholes polihídricos (por ejemplo, éter monometílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol), 2,2'-tiodietanol, amidas, tales como N,N-dimetilformamida, heterocíclicos, tales como 2-pirrolidona y N-metil-2-pirrolidona, y acetonitrilo. Preferiblemente, el humectante se añade a la formulación de la composición de precubrimiento en una cantidad que se encuentra entre el 0,1% en peso y el 25% en peso con respecto al peso total del líquido.

#### A.1.6. Aditivos

15 La composición de pretratamiento puede contener un tensioactivo. Se puede utilizar cualquier tensioactivo conocido, pero, preferiblemente, se utiliza un tensioactivo de glicol y/o un tensioactivo de alcohol de acetileno y/o un tensioactivo de polisiloxano. El uso del tensioactivo de acetilenglicol y/o del tensioactivo de alcohol de acetileno y/o del tensioactivo de polisiloxano mejora la propiedad de secado durante la impresión y permite así la impresión a alta velocidad.

20 El tensioactivo de acetilenglicol y/o el tensioactivo de alcohol de acetileno es preferiblemente uno o más tensioactivos que se seleccionan entre el 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4, 7-diol, aductos de óxido de alquileo de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4, 7-diol, 2,4-dimetil-5-decin-4-ol y aductos de óxido de alquileo de 2,4-dimetil-5-decin-4-ol. Estos tensioactivos se comercializan por Nissin Chemical Industry, por ejemplo, como la serie Olfine E (marca registrada), tales como Olfine E1010, o por Evonik (anteriormente Air Products (GB)) bajo el nombre comercial Surfynol (marca registrada), 104, Surfynol 465 y Surfynol 61.

25 La composición de precubrimiento puede contener un biocida para evitar las proliferaciones microbianas no deseadas que pueden producirse con el paso del tiempo. El biocida puede usarse solo o combinado. Entre los biocidas adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen el deshidroacetato de sodio, el 2-fenoxietanol, el benzoato de sodio, el piridinotio-1-óxido de sodio, el p-hidroxibenzoato de etilo y la 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

30 Los biocidas preferidos son Proxel™ GXL y Proxel™ Ultra 5, comercializados por ARCH UK BIOCIDES, y Bronidox™, comercializado por COGNIS.

35 Al medio acuoso se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,0% en peso con respecto al peso total del líquido.

40 La composición de precubrimiento puede contener además al menos un agente espesante para ajustar la viscosidad en el líquido. Entre los espesantes adecuados se incluyen urea o derivados de urea, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, quitina derivada, almidón derivado, carragenano, pululano, proteínas, poli(ácido estirenosulfónico), poli(anhídrido estireno-comaleico), poli(anhídrido alquil vinil éter-comaleico), poli(acrilamida, poli(acrilamida parcialmente hidrolizada, poli(ácido acrílico), alcohol poli(vinílico), poli(acetato vinílico) parcialmente hidrolizado, poli(acrilato hidroxietílico), poli(metil vinil éter), polivinilpirrolidona, poli(2-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina) y cloruro de poli(dialildimetilamonio).

45 Se añade, preferiblemente, una cantidad de espesante de entre el 0,01 y el 20% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al líquido.

50 La composición de precubrimiento también puede contener un agente de conversión termo-óptica que puede ser cualquier compuesto adecuado que absorba luz en el intervalo de longitudes de onda de emisión de la fuente de luz

infrarroja. Preferiblemente, el agente de conversión termo-óptica es un tinte infrarrojo, ya que esto facilita su manejo para introducirlo en el líquido. En el párrafo [0179] del documento WO 2015158649 se divulgan ejemplos adecuados de tintes infrarrojo.

- 5 La cantidad de los uno o más agentes de conversión termo-óptica se encuentra preferiblemente en el rango del 0,01% en peso al 10% en peso con respecto al peso total del líquido.

La composición de precubrimiento también puede contener pigmentos. Una composición de precubrimiento particularmente útil para imprimir en sustratos oscuros o transparentes contiene un pigmento blanco. El pigmento preferido para la tinta de composición de precubrimiento acuosa es el dióxido de titanio. El pigmento de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que es útil en la presente invención puede ser en las formas cristalinas de tipo rutilo o anatasa. En el documento "The Pigment Handbook", Vol. I, 2ª ed., John Wiley & Sons, NY (1988), la divulgación del cual se incorpora por referencia en el presente documento para todos los propósitos en su totalidad, se describen en mayor detalle procesos para la fabricación de TiO<sub>2</sub>.

15 Las partículas de dióxido de titanio pueden tener una gran variedad de tamaños medios de partícula de alrededor de 1 µm o menos, dependiendo de la aplicación de uso final deseada de la composición de precubrimiento. Para las aplicaciones que requieren una alta potencia de cobertura o aplicaciones de impresión decorativa, las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño medio de menos de alrededor de 1 µm. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño medio de alrededor de 50 a alrededor de 950 nm, más preferiblemente de alrededor de 75 a alrededor de 750 nm y aún más preferiblemente de alrededor de 100 a alrededor de 500 nm.

25 Para las aplicaciones que requieren un color blanco con un cierto grado de transparencia, se prefiere utilizar el dióxido de titanio "nanométrico" como pigmento. Las partículas de dióxido de titanio "nanométricas" tienen típicamente un tamaño medio que se encuentra entre alrededor de 10 y alrededor de 200 nm, preferiblemente entre alrededor de 20 y alrededor de 150 nm y más preferiblemente entre alrededor de 35 y alrededor de 75 nm. Una tinta que comprende dióxido de titanio nanométrico puede mejorar la saturación y la transparencia y, al mismo tiempo, mantener una buena resistencia a la decoloración por acción de la luz y un ángulo de matiz apropiado. Un ejemplo comercial de un óxido de titanio nanométrico sin recubrir es P-25, comercializado por Degussa (Parsippany N.J.).

30 Además, se pueden realizar ventajas únicas utilizando múltiples tamaños de partícula, por ejemplo, en cuanto a la opacidad y la protección a la luz UV. Estos múltiples tamaños se pueden obtener añadiendo tanto un TiO<sub>2</sub> pigmentario como un TiO<sub>2</sub> nanométrico.

35 Preferiblemente, el dióxido de titanio se incorpora en la formulación de pretratamiento a través de una composición concentrada de lodo. La cantidad de dióxido de titanio que está presente en la composición de lodo se encuentra, preferiblemente, entre alrededor de 15% en peso y alrededor de 80% en peso con respecto al peso total del lodo.

40 El pigmento de dióxido de titanio puede estar provisto de uno o más recubrimientos superficiales de óxido de metal. Estos recubrimientos se pueden aplicar mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Entre ejemplos de recubrimientos de óxido de metal se incluyen, entre otros, la sílice, la alúmina, la alúmina-sílice, el óxido de boro (boria) y la zirconia. Estos recubrimientos pueden proporcionar propiedades mejoradas, por ejemplo una reducción de la fotoreactividad del dióxido de titanio. Los recubrimientos de óxido de metal de alúmina, alúmina-sílice, óxido de boro y zirconia forman una superficie de carga positiva de los pigmentos de TiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, son particularmente útiles en combinación con una sal metálica multivalente en la composición de pretratamiento de la invención, ya que no es necesario ningún tratamiento superficial adicional del pigmento.

45 Entre ejemplos comerciales de estos dióxidos de titanio recubiertos se incluyen R700 (dióxido de titanio recubierto con alúmina, comercializado por E.I. DuPont deNemours, Wilmington Del.), RDI-S (dióxido de titanio recubierto con alúmina, comercializado por Kemira Industrial Chemicals, Helsinki, Finlandia), R706 (comercializado por DuPont, Wilmington Del.) y W-6042 (dióxido de titanio nanométrico tratado con alúmina-sílice, comercializado por Tayco Corporation, Osaka, Japón).

55 La composición de precubrimiento puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen aminos orgánicas, tales como trietanolamina, NaOH, KOH, NEt<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En una realización preferida, la composición de precubrimiento tiene un pH igual o inferior a 9.

## A.2. Tinta de inyección acuosa

60 La tinta de inyección acuosa utilizada para imprimir en las áreas en las que se ha aplicado la composición de pretratamiento para obtener una imagen impresa, comprende colorantes, tales como tintes y pigmentos. Preferiblemente, los pigmentos son estabilizados mediante grupos dispersantes aniónicos. Además, los pigmentos se pueden estabilizar adicionalmente mediante dispersantes poliméricos, tensioactivos o una combinación de los mismos para mejorar la estabilidad coloidal. El medio acuoso contiene agua, pero puede incluir uno o más disolventes

orgánicos solubles en agua. En el párrafo § A.1.5 se describen disolventes orgánicos adecuados.

En una realización preferida de la invención, la tinta de inyección acuosa comprende una resina y/o una cera. En el párrafo § A.1.3 se describen ceras adecuadas.

La tinta de inyección acuosa puede además contener un tensioactivo, un humectante, un biocida, una resina y un agente espesante como aditivo. Estos aditivos adecuados se describen en el párrafo § A.1.6.

#### A.2.1. Pigmento

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

En los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548 se divulgan pigmentos adecuados.

Las partículas de pigmento se dispersan en un medio acuoso mediante un dispersante polimérico, un tensioactivo o una combinación de los mismos. También se pueden utilizar pigmentos autodispersables. Estos impiden la interacción del dispersante polimérico con los grupos dispersantes de aglutinantes o cápsulas que puede estar presentes en la tinta de inyección (véase más adelante).

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

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

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

El tamaño medio de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 µm. El tamaño medio de partícula de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. Sin embargo, para tintas de inyección que contienen un pigmento blanco, el pigmento blanco tiene un diámetro de partícula medio en número como descrito en el párrafo § A.1.6.

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

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

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

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),

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

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

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

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

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

#### A.2.2. Resina

30 La composición de tinta de inyección según la invención puede comprender una suspensión de resina. La resina a menudo se añade la formulación de la tinta de inyección para obtener una buena adhesión del pigmento al sustrato. La resina es un polímero y resinas adecuadas pueden ser resinas a base de acrílicos, una resina de poliéster modificada con uretano o una cera.

35 La resina de poliuretano debe incorporarse en la formulación de tinta como dispersión y puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consta de dispersiones de poliuretano alifáticas, dispersiones de poliuretano aromáticas, dispersiones de poliuretano aniónicas, dispersiones de poliuretano no iónicas, dispersiones alifáticas de poliuretano de poliéster, dispersiones alifáticas de poliuretano de policarbonato, dispersiones de poliuretano alifáticas modificadas con acrílicos, dispersiones aromáticas de poliuretano de poliéster, dispersiones aromáticas de poliuretano de policarbonato, dispersiones de poliuretano aromáticas modificadas con acrílicos o una combinación de dos o más de las resinas anteriores.

45 Una resina de uretano preferida para usarse como dispersión en la tinta de la invención es una resina de poliéster que incluye una unidad estructural que contiene un enlace de uretano. Entre estas resinas se prefiere una resina de poliéster modificada con uretano soluble en agua o dispersable en agua. Se prefiere que la resina de poliéster modificada con uretano incluya al menos una unidad estructural derivada de una resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo (poliol de poliéster) y al menos una unidad estructural derivada de un poliisocianato orgánico.

50 Además, la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo es una resina formada por una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre al menos un componente ácido polibásico y al menos un componente de alcohol polihídrico.

55 Una resina de poliuretano preferida para incluirse en la tinta de la invención es una resina de poliuretano que se puede obtener haciendo reaccionar un poliol de poliéster, un diol de poliéster, un poliol que contiene un grupo aniónico y un poliisocianato. Una resina de poliuretano particularmente preferida es una resina de poliuretano que se puede obtener haciendo reaccionar un poliol de poliéster, un diol de poliéster, un poliol que contiene un grupo aniónico y un poliisocianato y en el que el poliol de poliéster se obtiene haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol. En la solicitud de patente sin publicar EP16196224.6 se divulgan ejemplos de resinas de poliuretano adecuadas y sus preparaciones.

60 Algunos ejemplos de dispersiones de poliuretano adecuadas son, por ejemplo, NEOREZ R-989, NEOREZ R-2005 y NEOREZ R-4000 (DSM NeoResins), BAYHYDROL UH 2606, BAYHYDROL UH XP 2719, BAYHYDROL UH XP 2648 y BAYHYDROL UA XP 2631 (Bayer Material Science), DAOTAN VTW 1262/35WA, DAOTAN VTW 1265/36WA, DAOTAN VTW 1267/36WA, DAOTAN VTW 6421/42WA, DAOTAN VTW 6462/36WA (Cytec Engineered Materials Inc.,

Anaheim CA) y SANCURE 2715, SANCURE 20041, SANCURE 2725 (Lubrizol Corporation) o una combinación de dos o más de estas dispersiones.

5 Entre las resinas a base de acrílicos se incluyen polímeros de monómeros acrílicos, polímeros de monómeros metacrílicos y copolímeros de los monómeros anteriores con otros monómeros. Estas resinas están presentes como una suspensión de partículas que tienen un diámetro medio de alrededor de 30 nm a alrededor de 300 nm. El polímero de látex acrílico es formado a partir de monómeros acrílicos o restos de monómeros metacrílicos. Entre ejemplos de monómeros del polímero de látex acrílico se incluyen, a modo de ilustración, monómeros acrílicos, tales como, por ejemplo, ésteres de acrilato, acrilamidas y ácidos acrílicos, y monómeros metacrílicos, tales como, por ejemplo, ésteres de metacrilato, metacrilamidas y ácidos metacrílicos. El polímero de látex acrílico puede ser un homopolímero o copolímero de un monómero acrílico y otro monómero, tal como, por ejemplo, un monómero vinílico aromático que incluye, sin limitarse a los mismos, estireno-butadieno, estireno de p-clorometilo, benceno de divinilo, naftaleno de vinilo y naftaleno de divinilo.

15 Algunos ejemplos de suspensiones de un polímero de látex acrílico adecuadas son, por ejemplo, JONCRYL 537 y JONCRYL 538 (BASF Corporation, Port ArthurTX), CARBOSET GA-2111, CARBOSET CR-728, CARBOSET CR-785, CARBOSET CR-761, CARBOSET CR-763, CARBOSET CR-765, CARBOSET CR-715 y CARBOSET GA-4028 (Lubrizol Corporation), NEOCRYL A-1110, NEOCRYL A-1131, NEOCRYL A-2091, NEOCRYL A-1127, NEOCRYL XK-96, y NEOCRYL XK-14 (DSM) y BAYHYDROL AH XP 2754, BAYHYDROL AH XP 2741, BAYHYDROL A 2427 y BAYHYDROL A2651 (Bayer) o una combinación de dos o más de estas suspensiones.

La concentración de la resina en la tinta de inyección según la invención es de al menos un 1% en peso y es preferiblemente inferior al 30% en peso, más preferiblemente inferior al 20% en peso.

25 La composición de la tinta de inyección según la invención puede comprender una cápsula. Las cápsulas, más preferiblemente nanocápsulas, a menudo se incorporan en las formulaciones de tinta de inyección para encapsular agentes colorantes (US2009227711A, JP2004075759) o para encapsular ingredientes reactivos reticulables. Son particularmente útiles las nanocápsulas divulgadas en el documento WO 2015158649 [0037-0110]: las nanocápsulas tienen una cáscara polimérica que rodea un núcleo que contiene sustancias reactivas químicas. El material de la cáscara incluye poliureas, poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, polímeros a base de melamina y mezclas de los mismos, siendo las poliureas y los poliuretanos especialmente preferidos. En el documento WO 2016165970 [0051-0138] se divulgan otras nanocápsulas particularmente útiles: las nanocápsulas son autodispersables y incluyen un grupo dispersante enlazado covalentemente a los polímeros de la cáscara. El núcleo de las nanocápsulas en el documento WO 2015158649 [0037-0110] y en el documento WO 2016165970 [0051-0138] comprende sustancias reactivas químicas que son capaces de formar un producto de reacción cuando se exponen a calor y/o luz, lo que permite el uso de una gran variedad de sustratos. En el documento WO 2015158649 [0068-0110] se describe otra sustancia reactiva química adecuada que se activa cuando se expone a radiación.

Preferiblemente, las nanocápsulas están presentes en la tinta de inyección en una cantidad de no más del 30% en peso, preferiblemente en una cantidad que se encuentra entre el 5% en peso y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta.

## **B. Procedimiento de registro por inyección de tinta**

### **B.1. Procedimiento de aplicación de la composición de pretratamiento**

La composición de pretratamiento según la presente invención es adecuada para tratar sustratos distintos, es decir sustratos porosos y no porosos. Entre los sustratos porosos se incluyen papel, cartón, cartoncillo estucado, cartón ondulado, cartón de embalaje, cartón plegable, madera, cerámica, piedra, cuero y textil. Entre los sustratos no porosos se incluyen metal, vidrio, polipropileno, policloruro de vinilo, PET, PMMA, policarbonato, poliamida, poliestireno o sus copolímeros.

La composición de pretratamiento es particularmente adecuada para proyectarse en papeles destinados para aplicaciones de embalaje. Los papeles pueden ser un papel compuesto de una única capa o un papel compuesto de múltiples capas.

El papel puede ser papel Kraft de color marrón, papel White Top o cartón blanqueado. El papel puede ser hecho de sustancias químicas, madera o fibra reciclada. A modo de ejemplo, el papel puede ser un liner destinado a la impresión en prensas de bobina de tipo *pagewide* (es decir, cuyos cabezales abarcan todo el ancho de página) y convertido en cajas de cartón ondulado. En esto aspecto, el papel liner se puede utilizar como liner doble cara y se puede convertir directamente en una ondulatora o, una vez ondulado, se laminar en un liner doble cara. El papel también puede ser un cartón utilizado para cajas y otras aplicaciones de embalaje.

Se pueden utilizar todos los procedimientos convencionales bien conocidos para recubrir o impregnar un sustrato con

la composición de pretratamiento. Entre ejemplos del procedimiento se incluyen el recubrimiento con cuchilla de aire, el recubrimiento con cuchilla (*blade coating*), el recubrimiento mediante rodillos, el recubrimiento por huecogrado y el recubrimiento por pulverización. Más preferiblemente, la composición de pretratamiento se aplica mediante una técnica de proyección (chorro).

5 A continuación se aplica la composición de pretratamiento utilizando un cabezal de inyección de tinta o un cabezal de tipo con válvula (*valvejet*). Esto significa que la aplicación de la composición de pretratamiento que, preferiblemente, se lleva a cabo a modo de imagen tiene la ventaja de que la cantidad necesaria de la composición de pretratamiento es sustancialmente inferior a la que se requiere con otros procedimientos de aplicación. Mediante un cabezal de eyección, la composición de pretratamiento se puede aplicar en áreas del sustrato en las que hay que imprimir la imagen. Tipos de cabezales de inyección de tinta adecuados para aplicar la composición de pretratamiento son el tipo piezoeléctrico, el tipo continuo, el tipo de cabezal de impresión térmico, el tipo Memjet o el tipo con válvula (*valvejet*).

10 Una vez que se ha aplicado la composición de pretratamiento en un sustrato, el recubrimiento se seca, preferiblemente al menos parcialmente, antes de imprimir la imagen en el sustrato tratado.

15 Los sustratos en los que se ha aplicado la composición de pretratamiento pueden secarse y, opcionalmente, someterse a un tratamiento térmico antes de llevar a cabo el paso de proyección de tinta subsiguiente con el colorante que contiene tinta. Entre ejemplos del proceso de calentamiento se incluyen, sin limitarse a los mismos, un tratamiento en una prensa térmica, la vaporización atmosférica, la vaporización a alta presión y un tratamiento THERMOFIX. Se puede utilizar cualquier fuente de calor para el proceso de calentamiento, por ejemplo, una lámpara de rayos infrarrojos.

20 En otra realización preferida de la invención, la composición de pretratamiento no se seca sustancialmente antes de imprimir la imagen mediante el paso de la proyección de la tinta acuosa.

## 25 **B.2. Proyección & secado de tinta**

Después de aplicar la composición de pretratamiento en el sustrato, la tinta de inyección acuosa según la invención se aplica al sustrato, preferiblemente en las áreas en las que se ha aplicado la composición de pretratamiento. La tinta de inyección comprende un colorante, más preferiblemente un pigmento. Un procedimiento preferido para aplicar la tinta de inyección acuosa es una técnica de inyección de tinta.

30 Un cabezal de inyección de tinta preferido para la proyección de la composición de pretratamiento en un sistema de impresión es un cabezal de impresión piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico en el cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con la composición de pretratamiento. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de la composición de pretratamiento desde el cabezal de impresión. Sin embargo, la proyección de la composición de pretratamiento según la presente invención se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse varios otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de impresión de tipo continuo, los cabezales de impresión térmicos, el tipo Memjet y un tipo de proyección con válvula (*valvejet*).

## 45 **C. Ejemplos**

### **C.1. Materiales**

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

- **PB15:3** es Hostaperm™ B4G-KR, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de CLARIANT.
- **Edaplan** es una abreviatura empleada para Edaplan™ 482, un dispersante polimérico de MUNZING CHEMIE GmbH.
- 55 • **Proxel** es una solución acuosa al 5% en peso de 1,2-benzisotiazolin-3-ona, comercializada por YDS CHEMICALS NV bajo el nombre comercial Proxel™ K.
- **Liquilube 404E** es una dispersión acuosa al 35% en peso de cera HDPE de Lubrizol.
- **Surfynol 104PG50** es una solución al 50% en peso de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol en propilenglicol de Evonik.
- 60 • **Prinrite DP379** es una dispersión acuosa al 30% en peso de un poliuretano a base de poliéter de Lubrizol.
- **Styron HPX94** es una dispersión acuosa al 54% en peso de un poli(estireno-butadieno) de Styron Europe.
- **Aquacer 530** es una dispersión acuosa que contiene el 32% en peso de cera HDPE oxidada de BYK.
- **Aquacer 531** es una dispersión acuosa que contiene el 45% en peso de cera PE modificada de BYK.

- **Synperonic PE P105** es un dispersante copolimérico PEO/PPO que tiene un Mw medio de 6.500 g/mol y una proporción en peso PPO/PEO de alrededor de 1,00 de Croda.
- **Tergitol 15-S-15** es un agente dispersante al 100% de etoxilato de alcohol secundario de Dow.
- **Emulsogen TS200** es un dispersante al 100% de triestirilfenol-éter de poliglicol de Clariant.
- 5 • **Pluronic L44** es un dispersante copolimérico al 100% de PEO/PPO que tiene un Mw medio de 2.200 g/mol y una proporción en peso PPO/PEO de alrededor de 1,50 de BASF.
- **Pluronic F68** es un dispersante copolimérico al 100% de PEO/PPO que tiene un Mw medio de 8.750 g/mol y una proporción en peso PPO/PEO de alrededor de 0,25 de BASF.
- **Kauropal K933** es un éter mono-(2-propilheptílico) de oxirano no iónico de BASF.
- 10 • **Tego Foamex 822** es un copolímero de siloxano de poliéter de Evonik.

## C.2. Procedimientos de evaluación

### C.2.1. Calidad de imagen

15 Las composiciones de pretratamiento se aplicaron en un liner ondulado estucado XLHD MM X-Liner HD (180 g/m<sup>2</sup>) de MM Karton mediante una barra espiral de 4 µm. El liner recubierto se secó a 60°C en un horno durante 2 minutos.

20 Después de secar las composiciones de pretratamiento, se imprimió el liner recubierto mediante una impresora ImageXpert JetXpert utilizando un sistema de control electrónico GIS para cabezales de impresión para un cabezal de impresión FujiFilm Dimatix Samba (Samba G3L) con un volumen de gota de entre 5,4 y 6,5 pl a una tensión de entre 19,5 y 23,5 V a 32°C y con una frecuencia de disparo (eyección) de 7,8 kHz utilizando una tinta cian acuosa. Las imágenes impresas se secaron a 60°C durante 2 minutos en un horno. El patrón impreso se muestra en la **Figura 1**.

25 La calidad de imagen de la impresión se evaluó analizando visualmente las siguientes tres propiedades: 1) difusión de la tinta, 2) fijación de la tinta y 3) nitidez de la imagen.

30 Difusión de tinta: la tinta debería cubrir totalmente las áreas sólidas en la imagen impresa. Una difusión de tinta insuficiente se demuestra por la aparición de líneas blancas en las áreas sólidas. La evaluación se llevó a cabo observando visualmente las áreas sólidas, dándose una puntuación de 0 (excelente difusión de tinta, cobertura total) a 3 (mala difusión de tinta, más de 20 líneas blancas en el área sólida).

35 Fijación de tinta: la tinta debería cubrir de manera homogénea y intensa las áreas sólidas en la imagen impresa. Una fijación de tinta insuficiente se demuestra por la aparición de patrones irregulares en las áreas sólidas. La fijación de tinta se evaluó observando visualmente las áreas sólidas, dándose una puntuación de 0 (excelente fijación de tinta, cobertura homogénea) a 3 (mala fijación de tinta, irregularidades claramente visibles).

40 Nitidez de la imagen: los textos finos deberían ser legibles. Una nitidez de imagen insuficiente se demuestra por la desaparición de texto negativo. La nitidez de imagen se evaluó observando visualmente los textos negativos, dándose una puntuación de 0 (excelente nitidez de imagen, 6 pt claramente legible) a 3 (mala nitidez de imagen, 16 pt parcial o totalmente cubierto de tinta).

### C.2.2. Resistencia al agua

45 La resistencia al agua de las impresiones se evaluó midiendo el valor CIELAB ΔE después de las pruebas de resistencia al agua.

50 La resistencia al agua se evaluó frotando un bastoncillo de algodón humedecido a lo largo de las áreas sólidas (10 dobles pasadas). El valor ΔE de la imagen se calculó comparando los valores CIELAB E de las áreas sólidas de la imagen impresa antes y después de ser frotada con el bastoncillo húmedo.

La evaluación de la resistencia al agua se llevó a cabo según los criterios listados en la Tabla 1. Una buena composición de pretratamiento debería proporcionar niveles aceptables de resistencia al agua.

55 Tabla 1

Puntuación	Resistencia al agua
0 (excelente)	$\Delta E < 10$
1 (buena)	$10 \leq \Delta E < 20$
2 (moderada)	$20 \leq \Delta E < 40$

3 (mala)	$\Delta E > =40$
----------	------------------

### C.3. Preparación de composiciones de pretratamiento

5 Las composiciones de pretratamiento se prepararon mezclando los ingredientes mencionados en la Tabla 2. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de las composiciones de pretratamiento. Las materias primas se utilizaron en su forma suministrada sin someterlas a tratamientos posteriores.

Tabla 2

Compuesto	Cantidad en % en peso			
	COMP-PC	INV-PC1	INV-PC2	INV-PC3
Styron HPX94	9,91	-	-	-
Prinrite DP379	-	17,78	17,78	17,78
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	11,25	11,25	11,25	11,25
Kauropal K933	0,04	0,04	0,04	0,04
Tego Foamex 822	0,04	0,04	0,04	0,04
Aquacer 530	8,0	8,0	8,0	8,0
Synperonic PE P105	1,0	1,0	-	-
Tergitol 15-S-15	-	-	5,0	-
Emulsogen TS200	-	-	-	5,0
Propilenglicol	18,0	18,0	18,0	18,0
1,2-hexanodiol	2,85	2,85	2,85	2,85
Agua desmineralizada	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%

10 Se obtuvieron líquidos blancos opacos. Todas las composiciones de precubrimiento mencionadas anteriormente mostraron una buena estabilidad de almacenamiento y una distribución del tamaño de partícula estable después de 1 semana de envejecimiento a una temperatura de 60°C.

15 Se prepararon composiciones de precubrimiento que comprenden copolímeros de PPO/PEO mezclando los ingredientes mencionados en la Tabla 3. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de las composiciones de pretratamiento. Las materias primas se utilizaron en su forma suministrada sin someterlas a tratamientos posteriores.

Tabla 3

Compuesto	Cantidad en % en peso			
	INV-PC4	INV-PC5	INV-PC6	INV-PC7
Prinrite DP379	17,78	17,78	17,78	17,78
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	11,25	11,25	11,25	11,25
Kauropal K933	0,04	0,04	0,04	0,04
Tego Foamex 822	0,04	0,04	0,04	0,04
Aquacer 531	5,0	5,0	5,0	5,0
Synperonic PE P105	1,0	-	5,0	-
Pluronic L44	-	1,0	-	-
Pluronic F68	-	-	-	5,0
Propilenglicol	18,0	18,0	-	-
1,2-hexanodiol	2,85	2,85	-	-

20

Agua desmineralizada	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%
----------------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Se obtuvieron líquidos blancos opacos. Todas las composiciones de precubrimiento mencionadas anteriormente mostraron una buena estabilidad de almacenamiento y una distribución del tamaño de partícula estable después de 1 semana de envejecimiento a una temperatura de 60°C.

5

#### C.4. Preparación de la tinta de inyección acuosa

En una primera etapa, se preparó una dispersión de pigmento concentrada acuosa mezclando el pigmento PB15:3, con el dispersante Edaplan utilizando un mezclador Disperlux™ Yellow Mixer y moliendo la mezcla utilizando un Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconia estabilizado con itrio de 0,04 mm de tipo YTZ™ Grinding Media (disponible en TOSOH Corp.). Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión de pigmento concentrada acuosa resultante sirvió como base para la preparación de las tintas de inyección.

10

Se preparó una tinta cian acuosa diluyendo la dispersión de pigmento concentrada correspondiente con los otros ingredientes de tinta según la Tabla 4 cuya cantidad en % en peso está basada en el peso total de la tinta. Se añadió agua para completar la tinta hasta la concentración de pigmento deseada.

15

Tabla 4

Componente	Cantidad (% en peso)
PB15:3	3,0
Edaplan	1,5
Proxel	0,2
1,2-hexanodiol	3,00
Surfynol 104PG50	0,4
Propilenglicol	36,00
Liquilube 404 E	2,86
Agua	53,04

20

La prestación de diferentes composiciones de pretratamiento se muestra en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5

Composición de pretratamiento	Sin imprimación	COMP-PC	INV-PC1	INV-PC2	INV-PC3
Difusión de tinta	1	2	0	0	1
Fijación de tinta	3	3	0	0	0
Nitidez de la imagen	0	0	0	0	0
Resistencia al agua	0	2	2	1	2

25

A partir de la Tabla 5 puede verse que las composiciones de precubrimiento que combinan una dispersión de partículas de resina de poliuretano a base de poliéter, una cera, una sal multivalente y un dispersante no iónico, permiten efectivamente mejorar significativamente la calidad de imagen en términos de difusión de tinta y fijación de tinta. Las propiedades físicas de la impresión no mostraron ningún efecto negativo en comparación con la composición comparativa.

30

Tabla 6

Primer líquido	INV-PC4	INV-PC5	INV-PC6	INV-PC7
Difusión de tinta	0	1	0	1
Fijación de tinta	0	0	0	0

## ES 3 014 925 T3

Nitidez de la imagen	0	0	0	0
----------------------	---	---	---	---

A partir de la Tabla 6 puede verse que, cuando la composición de pretratamiento comprende un copolímero de bloque de PPO/PEO que tiene un Mw de entre 4.000 g/mol y 8.500 g/mol y una proporción en peso PPO/PEO de entre 0,3 y 2,5, se obtiene una calidad de imagen aún mejor que cuando se utilizan copolímeros de bloque de PPO/PEO cuyos valores anteriores están fuera de los rangos anteriores.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de pretratamiento para la impresión por inyección de tinta que comprende agua, una sal metálica multivalente soluble en agua, una cera, un dispersante no iónico y una partícula de resina, en la que la resina se selecciona del grupo que consta de poli(uretanos) y copolímeros de los mismos, resinas acrílicas y copolímeros de los mismos, poli(ésteres) y copolímeros de los mismos, poli(estirenos) y copolímeros de los mismos, poli(vinilamidas) y copolímeros de las mismas, derivados de alcohol poli(vinílico) y copolímeros de los mismos, poli(acetales) y copolímeros de los mismos, poli(éteres) y copolímeros de los mismos, poli(viniléteres) y copolímeros de los mismos, poli(vinilésteres) y copolímeros de los mismos, poli(imidas) y copolímeros de las mismas, poli(iminas) y copolímeros de las mismas, policarbonatos y copolímeros de los mismos, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros del mismo, poli(cloruro de vinilideno) y copolímeros del mismo, ácidos poli(ámicos) y copolímeros de los mismos, poli(sacáridos) y derivados de los mismos y celulosa y derivados de la misma, en la que la partícula de resina se estabiliza mediante un grupo no iónico o un compuesto no iónico o anfifílico.
- 15 2. Composición de pretratamiento según la reivindicación 1, en la que el grupo no iónico se selecciona del grupo que consta de un injerto de polietilenglicol, una celulosa, un dextrano, un derivado de azúcar y un alcohol polivinílico injertado.
- 20 3. Composición de pretratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto no iónico o anfifílico se selecciona del grupo que consta de copolímeros de alcohol polivinílico, derivados de celulosa, derivados de dextrina, derivados de polisacárido y ciclodextrina.
- 25 4. Composición de pretratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el dispersante no iónico es un copolímero de PPO/PEO, un éter de poliglicol de ariletilfenilo y derivados de ácidos grasos con restos EO/PO.
- 30 5. Composición de pretratamiento según la reivindicación 4, en la que el dispersante no iónico es un copolímero de PPO/PEO que tiene un Mw medio de entre 4.000 g/mol y 8.500 g/mol y una proporción en peso PPO/PEO de entre 0,3 y 3,0.
- 35 6. Composición de pretratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un pigmento.
7. Conjunto de fluidos que comprende la composición de pretratamiento acuosa como definida en la reivindicación 1 a la reivindicación 6 y una tinta acuosa, comprendiendo la tinta acuosa un colorante.
8. Conjunto de fluidos según la reivindicación 7, en el que la tinta acuosa comprende una resina que se selecciona del grupo que consta de una resina a base de acrílicos, una resina a base de uretano y una cera.
- 40 9. Procedimiento de impresión que comprende los pasos de:
  - a) aplicar la composición de pretratamiento como definida en la reivindicación 1 a la reivindicación 6 en un sustrato, y
  - b) proyectar en la composición de pretratamiento aplicada una tinta de inyección acuosa que contiene un colorante, y
  - 45 c) opcionalmente, secar al menos parcialmente la composición de pretratamiento aplicada, y
  - d) aplicar calor para secar la composición de pretratamiento aplicada y la tinta de inyección acuosa proyectada.
- 50 10. Procedimiento de impresión según la reivindicación 9, en el que la composición de pretratamiento se aplica mediante una técnica de proyección.
11. Procedimiento de impresión según la reivindicación 9 y la reivindicación 10, en el que el sustrato es un liner para embalajes ondulados, un cartón plegable o un cartón ondulado.
- 55 12. Procedimiento de impresión según la reivindicación 11, en el que la tinta de inyección acuosa comprende un pigmento como colorante y una cera.
- 60 13. Liner o cartón ondulado impreso que se puede obtener mediante el procedimiento de impresión como definido en la reivindicación 9 a la reivindicación 12.

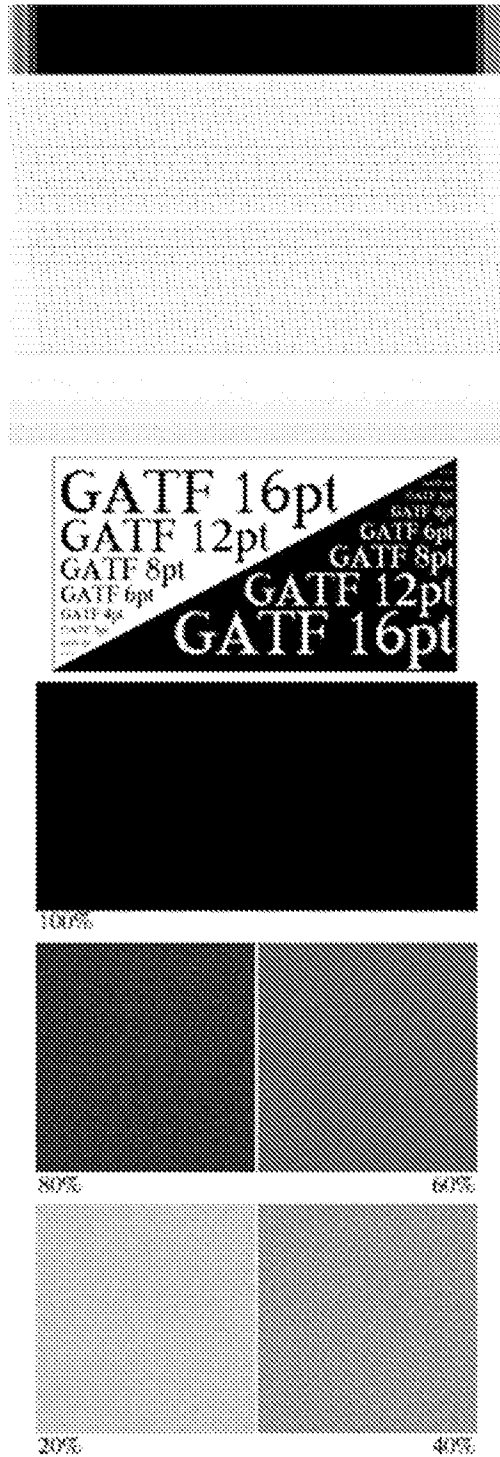


Fig. 1: Patrón utilizado para la impresión por inyección de tinta durante la evaluación de la calidad de imagen y de propiedades físicas de imágenes obtenidas con las composiciones de pretratamiento.