

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 267**

51 Int. Cl.:

C09D 11/104 (2014.01)
C09D 11/38 (2014.01)
C09D 11/40 (2014.01)
C09D 11/54 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2019** **PCT/JP2019/029385**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020** **WO20031745**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2019** **E 19848012 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 3835374**

54 Título: **Tinta acuosa para registro por chorro de tinta**

30 Prioridad:

09.08.2018 JP 2018150694

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi-Kayabacho 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es:

NAGANO, TOMOHIKO;
FUKUDA, TERUYUKI y
MAEDA, TAKAHIRO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 267 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

Tinta acuosa para registro por chorro de tinta

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición acuosa para impresión por chorro de tinta, a un conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta y a un método de impresión por chorro de tinta.

10 **Antecedentes de la invención**

Desde el punto de vista de mejorar la resistencia al agua y la resistencia a la intemperie de un material impreso, se ha propuesto una tinta que usa no un tinte sino un pigmento como colorante. Sin embargo, cuando se imprimen caracteres o imágenes sobre un medio de impresión de baja absorción de tinta tal como un papel estucado o una película de resina, etc., usando una tinta de pigmento de este tipo, las partículas de pigmento tienden a permanecer sobre una superficie del medio de impresión después de la impresión. Por este motivo, tiende a producirse un problema tal que cuando se aplica cualquier estímulo a una superficie del material impreso, es probable que las partículas de pigmento se desprendan del medio de impresión. Para resolver el problema, se han propuesto tintas curables por ultravioleta (tintas UV).

En tintas UV habituales, se dispersa un pigmento en un monómero, y después de imprimir caracteres o imágenes usando las tintas, el componente de monómero contenido en las tintas se polimeriza por irradiación de rayos ultravioleta a lo mismo, por lo que es posible obtener un material impreso que tiene alta solidez de la imagen. Sin embargo, las tintas UV han planteado diversos problemas, tales como entornos de trabajo deficientes debido al olor peculiar del monómero usado o menos seguridad debido a la migración del monómero o un iniciador de polimerización exudado del material impreso.

En consecuencia, con el fin de mejorar la solidez de la imagen del material impreso obtenido usando una tinta de pigmento de base acuosa que tiene alta seguridad, se ha desarrollado una tinta de pigmento de base acuosa que contiene una carbodiimida, o una composición acuosa tal como una disolución de recubrimiento, etc., que puede usarse en combinación con la tinta.

Por ejemplo, el documento JP 2007-514809A (documento de patente 1) tiene como objetivo mejorar la durabilidad de imágenes impresas sobre un papel normal o un tejido o tela, y divulga una tinta de chorro de tinta que contiene un vehículo y un componente que contiene grupos carbodiimida dispersados y/o disueltos en el vehículo, en la que la tinta contiene además un vehículo acuoso como vehículo y un colorante dispersado en el vehículo acuoso con un dispersante polimérico. Además, en los ejemplos del documento de patente 1, también se describen un copolímero de bloques y un copolímero de injerto que contienen ácido metacrílico como dispersante.

El documento JP 2016-505651A (documento de patente 2) tiene como objetivo prolongar la vida útil de almacenamiento de una tinta de pigmento autorreticulante, y divulga una dispersión que contiene un pigmento, un polímero que contiene un grupo carboxilo, un agente reticulante capaz de experimentar una reacción de reticulación con el grupo carboxilo, un agente de inhibición que contiene una amina terciaria y un portador líquido, y una tinta que contiene la dispersión. En el documento de patente 2, como polímero que contiene un grupo carboxilo, se describen un copolímero de estireno-acrílico, un copolímero de estireno-ácido metacrílico, una resina maleica, un polímero modificado con anhídrido maleico, un poliuretano carboxilado, un copolímero de bloques de estireno-butadieno carboxilado, un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno carboxilado, un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno carboxilado y una poliolefina carboxilada, y como el agente de reticulación, se describe un polímero dispersable en agua que contiene un grupo carbodiimida, etc.

El documento US 2012/0046378 A1 (documento de patente 3) describe una tinta de base acuosa para su uso con impresoras de chorro de tinta que comprende agua; uno o más disolventes orgánicos; uno o más polímeros acrílicos; una o más resinas poliméricas seleccionadas del grupo que consiste en poliuretanos alifáticos y poliuretanos de poliéster alifáticos; uno o más fotoiniciadores; y un pigmento.

El documento JP 2014 144578A (documento de patente 4) se refiere a una hoja de registro de tinta que comprende un agente de reticulación de un compuesto a base de oxazolina y un compuesto a base de carbodiimida.

60 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición acuosa para impresión por chorro de tinta que contiene un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster y agua.

65 **Descripción detallada de la invención**

En las tecnologías descritas en los documentos de patente 1 y 2 mencionados anteriormente, cuando se realiza la

impresión sobre un medio de impresión no absorbente de agua tal como una película de resina, etc., el material impreso resultante tiende a ser insuficiente en cuanto a la solidez al frotamiento.

Mientras tanto, el método de impresión por chorro de tinta es más adecuado para la producción de un número pequeño pero muchos tipos de materiales impresos que los métodos de impresión análogos, tales como un método de impresión por huecogrado, etc., y por tanto se ha demandado aplicar el método de impresión por chorro de tinta a una gama todavía más amplia de medios de impresión. Con el aumento en los tipos de medios de impresión a los que se aplica el método de impresión por chorro de tinta, en los campos de aplicación de impresión comercial o industrial que usan medios de impresión tales como un papel estucado o una película de resina, se ha requerido que el material impreso resultante se mejore adicionalmente, en particular, en cuanto a la solidez al frotamiento.

Además, como sustrato de envasado para recipientes usados, por ejemplo, en los campos de la aplicación médica o alimentaria, tales como una botella de PET y una caja de plástico, etc., se han usado ampliamente películas de resina termorretráctiles. Un sustrato de envasado de este tipo puede usarse para imprimir no sólo diseños de envases, sino también información importante que incluye información del producto, tal como declaraciones de eficacia, uso, fecha de caducidad, número de lote, etc., sobre el mismo. Por este motivo, también se ha requerido que se mejoren incluso aquellos materiales impresos usando las películas de resina termorretráctiles en cuanto a la solidez al frotamiento.

La presente invención se refiere a una composición acuosa para impresión por chorro de tinta que es capaz de proporcionar un material impreso que tiene excelente solidez al frotamiento, a un conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta y a un método de impresión por chorro de tinta.

Los presentes inventores han descubierto que una composición acuosa que contiene un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster y agua es capaz de mejorar la solidez al frotamiento de un material impreso obtenido mediante impresión por chorro de tinta.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos [1] a [4].

[1] Un método de impresión por chorro de tinta que comprende las siguientes etapas 1 y 2:

etapa 1: expulsar un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster, un colorante y agua sobre una superficie de un medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta para imprimir caracteres o imágenes sobre el mismo,

en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g; y

en el que la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado; y

etapa 2: someter los caracteres o imágenes impresos en la etapa 1 a tratamiento térmico a una temperatura no inferior a 50 °C y no superior a 200 °C.

[2] Una composición acuosa para impresión por chorro de tinta que contiene un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster y agua, en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

[3] Un conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta que contiene una composición acuosa a que contiene un compuesto de carbodiimida y agua, y una composición acuosa b que contiene una resina de poliéster y agua, en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

[4] Un conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta, que contiene la composición acuosa para impresión por chorro de tinta según el aspecto [2] anterior, y una tinta de base acuosa que contiene un colorante.

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición acuosa para impresión por chorro de tinta que sea capaz de proporcionar un material impreso que sea excelente en cuanto a la solidez al frotamiento, un conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta y un método de impresión por chorro de tinta.

[Composición acuosa para impresión por chorro de tinta]

La primera realización de la composición acuosa para impresión por chorro de tinta según la presente invención (a continuación en el presente documento también denominada simplemente "composición acuosa") es una composición acuosa que contiene un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster y agua, en la que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

Además, la segunda realización de la composición acuosa para impresión por chorro de tinta según la presente invención es una combinación de una composición acuosa que contiene un compuesto de carbodiimida y agua, y una composición acuosa b que contiene una resina de poliéster y agua, en la que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

En la primera realización de la presente invención, mezclando la composición acuosa y la tinta de base acuosa que contiene el colorante sobre una superficie de un medio de impresión o incorporando además el colorante en la composición acuosa, es posible mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

En la segunda realización de la presente invención, el colorante puede incorporarse en al menos una de la composición acuosa a y la composición acuosa b, y mezclando la composición acuosa a y la composición acuosa b sobre la superficie del medio de impresión, es posible mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

Mientras tanto, el término "imprimir" tal como se usa en la presente memoria descriptiva significa un concepto que incluye la operación de impresión o escritura para imprimir caracteres o imágenes, y el término "material impreso" tal como se usa en la presente memoria descriptiva significa un concepto que incluye materiales impresos o materiales escritos sobre los que se imprimen caracteres o imágenes.

Además, el término "acuoso" tal como se usa en la presente memoria descriptiva significa que el agua tiene un contenido más grande entre los componentes de un medio contenido en la composición acuosa.

La composición acuosa de la presente invención es capaz de proporcionar un material impreso que tiene excelente solidez al frotamiento. El motivo por la que el efecto ventajoso mencionado anteriormente puede lograrse mediante la presente invención se considera tal como sigue aunque no está claramente determinado aún.

Es decir, en general, tras realizar la impresión por chorro de tinta, después de que la tinta impacta sobre una superficie de un medio de impresión no absorbente de agua tal como una película de resina, las partículas colorantes contenidas en la tinta tienden a permanecer adheridas sobre la superficie del medio de impresión sin penetrar en el medio de impresión. En la presente invención, se considera que la composición acuosa se pone en contacto con la tinta, y el compuesto de carbodiimida y la resina de poliéster contenidos en la composición acuosa se someten a reacción de reticulación entre sí, de modo que se forma sobre el medio de impresión una película de recubrimiento de la tinta que tiene una estructura reticulada firme. Además, se considera que al usar la resina de poliéster en la composición acuosa, se mejoran las propiedades de adhesión de la tinta al medio de impresión, y es posible además formar una película de recubrimiento de la tinta que tiende a sufrir apenas hinchamiento con un alcohol, etc. Por tanto, se considera que las partículas colorantes se fijan sobre el medio de impresión mediante la película de recubrimiento de la tinta así formada, de modo que puede mejorarse la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

<Compuesto de carbodiimida>

En la composición acuosa de la presente invención, usando el compuesto de carbodiimida en combinación con la resina de poliéster, es posible formar una película de recubrimiento firme de la tinta sobre el medio de impresión mientras se mantiene la estabilidad de almacenamiento de la composición acuosa, de modo que el material impreso resultante puede mejorarse en cuanto a la solidez al frotamiento.

El compuesto de carbodiimida es preferiblemente un compuesto de policarbodiimida que contiene dos o más grupos carbodiimida en una molécula del mismo. El compuesto de policarbodiimida es preferiblemente un polímero que contiene grupos carbodiimida (a continuación en el presente documento también denominado simplemente "polímero que contiene grupos carbodiimida").

El equivalente de grupo carbodiimida del polímero que contiene grupos carbodiimida es preferiblemente de no menos de 200, más preferiblemente de no menos de 250 e incluso más preferiblemente de no menos de 300 desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante, y también es preferiblemente de no más de 650, más preferiblemente de no más de 500, incluso más preferiblemente de no más de 400 e incluso de manera adicionalmente más preferible de no más de 360 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de

almacenamiento de la composición acuosa.

Adicionalmente, el equivalente de grupo carbodiimida del polímero que contiene grupos carbodiimida tal como se usa en el presente documento significa una masa del polímero que contiene grupos carbodiimida por 1 mol del grupo carbodiimida.

El compuesto de polycarbodiimida es preferiblemente un compuesto de polycarbodiimida acuoso desde el punto de vista de mejorar las propiedades de reactividad, estabilidad y manejo del mismo. El compuesto de polycarbodiimida acuoso puede ser soluble en agua o dispersable en agua. Los ejemplos del compuesto de polycarbodiimida acuosa incluyen compuestos que contienen un grupo hidrófilo en un extremo terminal del mismo.

Un compuesto de polycarbodiimida acuoso de este tipo puede producirse sometiendo un compuesto de diisocianato orgánico a una reacción de condensación en asociación con la descarboxilación (eliminación de dióxido de carbono) para formar una polycarbodiimida terminada en isocianato, y luego añadiendo adicionalmente un segmento hidrófilo conocido que contiene un grupo funcional que tiene una reactividad con el grupo isocianato.

Los ejemplos de productos disponibles comercialmente del polímero que contiene grupos carbodiimida incluyen "CARBODILITE E-02", "CARBODILITE E-03A", "CARBODILITE E-05", "CARBODILITE V-02", "CARBODILITE V-02-L2" y "CARBODILITE V-04" (nombres comerciales), todos disponibles de Nisshinbo Chemical Inc., y similares

<Resina de poliéster>

La composición acuosa de la presente invención contiene la resina de poliéster desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante. Se considera que la resina de poliéster se deja someter a una reacción de reticulación con el compuesto de carbodiimida para formar de este modo una película de recubrimiento firme de la tinta, de modo que el material impreso resultante puede mejorarse en cuanto a la solidez al frotamiento.

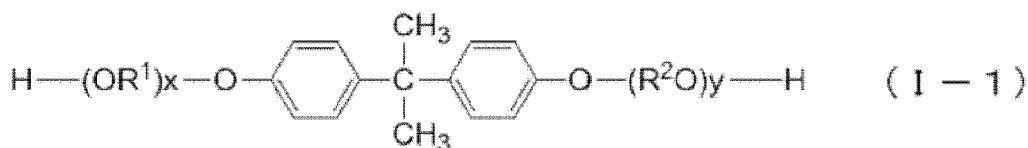
La resina de poliéster puede contener una unidad constitutiva derivada de un componente de alcohol y contiene una unidad constitutiva derivada de un ácido carboxílico, y puede producirse sometiendo el componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico a una reacción de policondensación.

(Componente de alcohol)

Los ejemplos del componente de alcohol como monómero de materia prima de la resina de poliéster incluyen polioles tales como un poliol aromático, un poliol alifático y similares. Entre estos polioles, se prefiere el diol aromático.

El diol aromático es preferiblemente un aducto de óxido de alquileo de bisfenol A. Mientras tanto, el aducto de óxido de alquileo de bisfenol A tal como se usa en el presente documento significa un compuesto que tiene una estructura tal que se añade un grupo oxialquileo a 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

Los ejemplos específicos del aducto de óxido de alquileo preferido de bisfenol A incluyen aquellos compuestos representados por la siguiente fórmula general (I-1).



En la fórmula general (I-1), OR^1 y R^2O son respectivamente un grupo oxialquileo, y son preferiblemente cada uno independientemente un grupo oxialquileo que tiene no menos de 1 y no más de 4 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo oxietileno o un grupo oxipropileno.

Los sufijos x e y corresponden cada uno a un número molar de adición del óxido de alquileo. Además, desde el punto de vista de lograr una buena reactividad con el componente de ácido carboxílico, un valor promedio de una suma de x e y es preferiblemente de no menos de 2. El valor promedio de una suma de x e y también es preferiblemente de no más de 7, más preferiblemente de no más de 5 e incluso más preferiblemente de no más de 3.

Además, los grupos OR^1 en el número de x y los grupos R^2O en el número de y pueden ser respectivamente iguales o diferentes entre sí. Desde los puntos de vista de mejorar las propiedades de adhesión de la tinta resultante a un medio de impresión, los grupos R^1O y los grupos R^2O son respectivamente de manera preferible idénticos entre sí. Estos aductos de óxido de alquileo de bisfenol A pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los

mismos. Como aducto de óxido de alquileo de bisfenol A, se prefiere un aducto de óxido de propileno de bisfenol A y un aducto de óxido de etileno de bisfenol A, y se prefiere más un aducto de óxido de propileno de bisfenol A.

5 El contenido del aducto de óxido de alquileo de bisfenol A en el componente de alcohol es preferiblemente de no menos del 50 % en mol, más preferiblemente de no menos del 60 % en mol e incluso más preferiblemente de no menos del 70 % en mol, y también es preferiblemente de no más del 100 % en mol, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

10 El componente de alcohol como monómero de materia prima de la resina de poliéster puede contener también el/los otro(s) componente(s) de alcohol además del aducto de óxido de alquileo de bisfenol A. Los ejemplos específicos del/de los otro(s) componente(s) de alcohol incluyen etilenglicol, propilenglicol (1,2-propanodiol), glicerina, pentaeritritol, trimetilolpropano, bisfenol A hidrogenado, sorbitol, aductos de óxido de alquileo (que tiene no menos de 2 y no más de 4 átomos de carbono) de estos compuestos (número molar promedio de adición del óxido de alquileo: no menos de 1 y no más de 16), y similares.

15 Este/estos otro(s) componente(s) de alcohol puede(n) usarse solo(s) o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

20 (Componente de ácido carboxílico)

El componente de ácido carboxílico como monómero de materia prima de la resina de poliéster incluye ácidos carboxílicos así como anhídridos y ésteres alquílicos (que no tienen menos de 1 y no más de 3 átomos de carbono) de estos ácidos carboxílicos, y similares. En la presente invención, el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.

25 Los ejemplos del componente de ácido carboxílico incluyen un ácido dicarboxílico aromático, un ácido dicarboxílico alifático, un ácido dicarboxílico alicíclico, un ácido policarboxílico trivalente o de valencia superior y similares. Entre estos componentes de ácido carboxílico, se prefiere al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático.

30 Los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico aromático preferido incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. De estos ácidos dicarboxílicos aromáticos, se prefiere más el ácido tereftálico.

35 Los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico alifático incluyen un ácido dicarboxílico alifático insaturado y un ácido dicarboxílico alifático saturado. Como ácido dicarboxílico alifático insaturado, se prefieren ácido fumárico y ácido maleico, y se prefiere más ácido fumárico. Como ácido dicarboxílico alifático saturado, se prefieren el ácido adípico y el ácido succínico.

40 Los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico alicíclico preferido incluyen ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido decalinadicarboxílico y ácido tetrahidroftálico. Los ejemplos específicos del ácido policarboxílico trivalente o de valencia superior preferidos incluyen ácido trimelítico y ácido piromelítico.

45 Estos componentes de ácido carboxílico pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

Entre estos componentes de ácido carboxílico, se prefieren el ácido dicarboxílico aromático y el ácido dicarboxílico alifático, se prefiere más el ácido dicarboxílico alifático, se prefiere incluso más el ácido dicarboxílico alifático insaturado, y se prefiere incluso aún más ácido fumárico. Además, como componente de ácido carboxílico, también se usa preferiblemente una combinación del ácido dicarboxílico alifático insaturado, y el ácido dicarboxílico aromático y/o el ácido dicarboxílico alicíclico, y más preferiblemente una combinación de ácido fumárico y ácido tereftálico.

50 El contenido del ácido dicarboxílico alifático insaturado en el componente de ácido carboxílico es preferiblemente de no menos del 25 % en mol, más preferiblemente de no menos del 40 % en mol, incluso más preferiblemente de no menos del 60 % en mol e incluso más preferiblemente de no menos del 70 % en mol, y también es preferiblemente de no más del 100 % en mol.

(Producción de resina de poliéster)

60 La resina de poliéster puede producirse sometiendo al menos el componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico a una reacción de policondensación. Por ejemplo, la resina de poliéster puede producirse sometiendo el componente de alcohol mencionado anteriormente y el componente de ácido carboxílico mencionado anteriormente a una reacción de policondensación en una atmósfera de gas inerte a una temperatura no inferior a 180 °C y no superior a 250 °C, si se requiere en presencia de un catalizador de esterificación. Las formas preferidas y los contenidos preferidos del componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico son respectivamente los mismos que los descritos previamente.

En el caso en el que la resina de poliéster obtenida se usa en forma de partículas de resina, desde el punto de vista de controlar bien el tamaño de partícula de las partículas de resina, se prefiere que la resina de poliéster tenga una distribución de peso molecular definida, y la resina de poliéster se produce preferiblemente mediante reacción de policondensación usando el catalizador de esterificación.

Los ejemplos del catalizador de esterificación incluyen catalizadores de estaño, catalizadores de titanio, compuestos metálicos tales como trióxido de antimonio, acetato de zinc, dióxido de germanio, etc., y similares. Entre estos catalizadores de esterificación, desde el punto de vista de mejorar la eficacia de reacción de la reacción de esterificación, se prefieren los catalizadores de estaño. Los ejemplos específicos de los catalizadores de estaño usados preferiblemente en el presente documento incluyen óxido de dibutilestano, di(2-etilhexanoato) de estaño (II) o sales de estos compuestos, y similares. Entre estos catalizadores de estaño, se prefiere más di(2-etilhexanoato) de estaño (II).

Además, si se requiere, puede usarse adicionalmente un cocatalizador de esterificación tal como ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, etc., en la reacción de esterificación. Además, también puede usarse un inhibidor de la polimerización por radicales tal como 4-terc-butilcatecol, hidroquinona, etc., en combinación con los componentes mencionados anteriormente, etc.

El índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g, más preferiblemente de no menos de 10 mg de KOH/g e incluso más preferiblemente de no menos de 15 mg de KOH/g, y también es de no más de 70 mg de KOH/g, más preferiblemente de no más de 55 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente de no más de 45 mg de KOH/g e incluso de manera adicionalmente más preferible no más de 35 mg de KOH/g, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

El punto de reblandecimiento de la resina de poliéster es preferiblemente no inferior a 80 °C, más preferiblemente no inferior a 85 °C e incluso más preferiblemente no inferior a 90 °C, y también es preferiblemente no superior a 160 °C, más preferiblemente no superior a 150 °C e incluso más preferiblemente no superior a 140 °C, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

La temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster es preferiblemente no inferior a 50 °C y más preferiblemente no inferior a 55 °C, y también es preferiblemente no superior a 90 °C, más preferiblemente no superior a 80 °C, incluso más preferiblemente no superior a 75 °C e incluso de manera adicionalmente más preferible no superior a 70 °C, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

El peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es preferiblemente de no menos de 5.000, más preferiblemente de no menos de 7.500 e incluso más preferiblemente de no menos de 10.000 desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante, y también es preferiblemente de no más de 100.000, más preferiblemente de no más de 50.000 e incluso más preferiblemente de no más de 30.000 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de dispersión del colorante.

El índice de acidez, el punto de reblandecimiento, la temperatura de transición vítrea y el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster pueden ajustarse respectivamente a los valores deseados controlando adecuadamente los tipos y las razones de combinación de los monómeros usados, así como las condiciones de reacción de policondensación, tales como la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, para obtener la resina de poliéster deseada. Además, el índice de acidez, el punto de reblandecimiento, la temperatura de transición vítrea y el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster pueden medirse respectivamente mediante los métodos descritos en los ejemplos a continuación.

<Otras resinas>

La composición acuosa de la presente invención puede contener además la(s) otra(s) resina(s) que contiene(n) un grupo reactivo que es capaz de experimentar una reacción de reticulación con el compuesto de carbodiimida (a continuación en el presente documento también denominado simplemente "resina C") en combinación con la resina de poliéster. Usando la resina C en combinación con la resina de poliéster en la composición acuosa, la película de recubrimiento de la tinta puede mejorarse adicionalmente en cuanto a la densidad de la estructura reticulada formando la estructura a través de la resina C, de modo que es posible obtener una película de recubrimiento de la tinta mucho más firme. El grupo reactivo mencionado anteriormente puede ser un grupo reactivo tal que sea capaz de experimentar una reacción de reticulación con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo isocianato, un grupo carbodiimida y un grupo oxazolina. Los ejemplos específicos del grupo reactivo incluyen un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo tiol y similares. Entre estos grupos reactivos, se prefiere al menos un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo.

Los ejemplos de la resina C incluyen una resina de poliuretano, una resina (met)acrílica, una resina de estireno-(met)acrílica, una resina de uretano-(met)acrílica y similares. Entre estas resinas, se prefiere una resina de

poliuretano que contiene un grupo carboxilo. Mientras tanto, en el caso en el que la resina C es un copolímero, la resina C puede estar en forma de cualquiera de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques, un copolímero alternante y un copolímero de injerto. Adicionalmente, el término "(met)acrílico" tal como se usa en el presente documento significa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en "acrílico" y "metacrílico".

La resina de poliuretano que contiene un grupo carboxilo puede producirse, por ejemplo, sometiendo un compuesto orgánico que contiene dos o más grupos hidroxilo alcohólicos en una molécula del mismo (poliol), que puede incluir un ácido dialcanol carboxílico, y un poliisocianato a una reacción de poliadición. Los ejemplos del ácido dialcanol carboxílico incluyen ácido dimetilol butanoico, ácido dimetilol propiónico y sales de estos ácidos, etc.

El poliol no está particularmente limitado siempre que contenga dos o más grupos hidroxilo alcohólicos en una molécula del mismo. Los ejemplos del poliol incluyen un poliol de policarbonato, un poliol de poliéster, un poliol de poliéter y similares. Los ejemplos del poliisocianato incluyen un diisocianato alifático que tiene una estructura similar a una cadena o cíclica, un diisocianato alifático que contiene un anillo aromático, un diisocianato aromático, productos modificados de estos diisocianatos y similares.

La resina de poliuretano se usa preferiblemente en forma de una emulsión obtenida dispersando la resina de poliuretano en un medio de base acuosa. La emulsión de la resina de poliuretano puede contener también un dispersante tal como un tensioactivo, etc., si se requiere.

Los ejemplos específicos de productos disponibles comercialmente de la resina de poliuretano incluyen productos de la serie "SUPERFLEX" disponibles de DKS Co., Ltd., productos de la serie "SANCURE" disponibles de The Lubrizol Corporation, productos de la serie "TAKELAC W" disponibles de Mitsui Chemicals, Inc., productos de la serie "PERMARIN" disponibles de Sanyo Chemical Industries, Ltd., productos de la serie "NeoRez R" disponibles de DSM Coating Resins, Inc., productos de la serie "ADEKA BONTIGHTER HUX" disponibles de ADEKA Corporation, y similares.

<Otros componentes>

(Colorante)

La composición acuosa de la presente invención también puede contener el colorante mencionado a continuación. Como colorante, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al agua del material impreso resultante, se prefiere un pigmento y un tinte hidrófobo. Entre estos colorantes, para permitir que el material impreso resultante muestre una mayor resistencia a la intemperie, se usa preferiblemente el pigmento. La composición acuosa que contiene el colorante también puede usarse como tinta de base acuosa mencionada a continuación.

(Polímero auxiliar de fijación (Ib))

La composición acuosa de la presente invención también puede contener el polímero auxiliar de fijación (Ib) mencionado a continuación para fijar el colorante sobre un medio de impresión.

(Disolvente orgánico soluble en agua)

La composición acuosa de la presente invención contiene además preferiblemente un disolvente orgánico soluble en agua desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento y las propiedades de expulsión de chorro de tinta de la composición acuosa así como desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante formando una película de recubrimiento lisa de la tinta sobre el mismo.

El "disolvente orgánico soluble en agua" tal como se usa en el presente documento significa un disolvente orgánico de este tipo cuya solubilidad en agua tal como se mide disolviendo el disolvente orgánico en 100 ml de agua a 25 °C es de no menos de 10 ml.

El punto de ebullición del disolvente orgánico soluble en agua es preferiblemente no inferior a 150 °C, más preferiblemente no inferior a 160 °C, incluso más preferiblemente no inferior a 170 °C e incluso de manera adicionalmente más preferible no inferior a 180 °C, y también es preferiblemente no superior a 250 °C, más preferiblemente no superior a 240 °C e incluso más preferiblemente no superior a 230 °C.

En el caso en el que se usan dos o más disolventes orgánicos solubles en agua en combinación entre sí como disolvente orgánico soluble en agua, el punto de ebullición del disolvente orgánico soluble en agua significa un valor medio ponderado de los puntos de ebullición de los disolventes orgánicos solubles en agua respectivos que se ponderan por los contenidos (% en masa) de los disolventes orgánicos.

Los ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen un alcohol polivalente, un alquil éter de alcohol polivalente, un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, una amida, una amina, un compuesto que contiene azufre y similares. De estos disolventes orgánicos, desde el punto de vista de mejorar las propiedades de expulsión

- y la estabilidad de almacenamiento de la composición acuosa y la solidez al frotamiento del material impreso resultante, se prefiere un alcohol polivalente. El alcohol polivalente puede usarse en forma de un alcohol mixto que contiene una pluralidad de compuestos que pertenecen al concepto del alcohol polivalente. Una parte del alcohol polivalente usado en la presente invención también puede reemplazarse con el alquil éter de alcohol polivalente.
- 5 Además, cuando se usa el alquil éter de alcohol polivalente como disolvente orgánico soluble en agua, el alquil éter de alcohol polivalente puede usarse en forma de un alquil éter de alcohol polivalente mixto que contiene una pluralidad de compuestos que pertenecen al concepto del alquil éter de alcohol polivalente, de manera similar al alcohol polivalente mencionado anteriormente.
- 10 Los ejemplos del alcohol polivalente incluyen etilenglicol (punto de ebullición (p.e.) 197 °C), propilenglicol (p.e. 188 °C), dipropilenglicol (p.e. 232 °C), polipropilenglicol, 1,3-propanodiol (p.e. 210 °C), 2-metil-1,3-propanodiol (p.e. 214 °C), 1,2-butanodiol (p.e. 192 °C), 1,3-butanodiol (p.e. 208 °C), 1,4-butanodiol (p.e. 230 °C), 3-metil-1,3-butanodiol (p.e. 203 °C), 1,5-pentanodiol (p.e. 242 °C), 2-metil-2,4-pentanodiol (p.e. 196 °C), 1,2,6-hexanotriol (p.e. 178 °C), 1,2,4-butanotriol (p.e. 190 °C), 1,2,3-butanotriol (p.e. 175 °C), petriol (p.e. 216 °C) y similares. Además,
- 15 también pueden usarse dietilenglicol (p.e. 244 °C), polietilenglicol, 1,6-hexanodiol (p.e. 250 °C), trietilenglicol (p.e. 285 °C), tripropilenglicol (p.e. 273 °C), glicerina (p.e. 290 °C) y similares en la presente invención. Estos compuestos que tienen un punto de ebullición superior a 240 °C se usan preferiblemente en combinación con los compuestos mencionados anteriormente que tienen un punto de ebullición inferior a 240 °C.
- 20 Los ejemplos del alquil éter de alcohol polivalente incluyen monoalquil éteres de alquilenglicol, monoalquil éteres de dialquilenglicol, monoalquil éteres de trialquilenglicol y similares. Los ejemplos específicos del alquil éter de alcohol polivalente incluyen monoetil éter de etilenglicol (p.e. 135 °C), monobutil éter de etilenglicol (p.e. 171 °C), monometil éter de dietilenglicol (p.e. 194 °C), monoetil éter de dietilenglicol (p.e. 202 °C), monobutil éter de dietilenglicol (p.e. 230 °C), monometil éter de trietilenglicol (p.e. 122 °C), monoisobutil éter de trietilenglicol (p.e. 160 °C), monometil
- 25 éter de tetraetilenglicol (p.e. 155 °C), monoetil éter de propilenglicol (p.e. 133 °C), monometil éter de dipropilenglicol (p.e. 190 °C), monobutil éter de dipropilenglicol (p.e. 227°C), monometil éter de tripropilenglicol (p.e. 243 °C), monobutil éter de tripropilenglicol y similares.
- Desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante, se prefiere que el
- 30 disolvente orgánico soluble en agua contenga el alcohol polivalente. Entre los alcoholes polivalentes contenidos en el disolvente orgánico soluble en agua, se prefieren más dioles que tienen no menos de 3 y no más de 6 átomos de carbono, incluso se prefieren más dioles que tienen 3 ó 4 átomos de carbono, e incluso además más preferido es propilenglicol.
- 35 El contenido del alcohol polivalente en el disolvente orgánico soluble en agua es preferiblemente de no menos del 60 % en masa, más preferiblemente de no menos del 80 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 90 % en masa.
- (Contenidos de los componentes respectivos en la composición acuosa, etc.)
- 40 Los contenidos de los respectivos componentes en la composición acuosa son tal como sigue desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento de la composición acuosa y la solidez al frotamiento del material impreso resultante.
- 45 El contenido del compuesto de carbodiimida en la composición acuosa es preferiblemente de no menos del 0,1 % en masa, más preferiblemente de no menos del 0,3 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 0,5 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 10 % en masa, más preferiblemente de no más del 5 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 3 % en masa.
- 50 El contenido de la resina de poliéster en la composición acuosa es preferiblemente de no menos del 0,5 % en masa, más preferiblemente de no menos del 1 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 2 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 25 % en masa, más preferiblemente de no más del 20 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 15 % en masa.
- 55 La razón en masa del compuesto de carbodiimida con respecto a la resina de poliéster (compuesto de carbodiimida/resina de poliéster) es preferiblemente de no menos de 0,01, más preferiblemente de no menos de 0,02 e incluso más preferiblemente de no menos de 0,03, y también es preferiblemente de no más de 0,5, más preferiblemente de no más de 0,4 e incluso más preferiblemente de no más de 0,3.
- 60 El contenido de la resina C en la composición acuosa es preferiblemente de no menos del 0,1 % en masa, más preferiblemente de no menos del 0,3 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 0,5 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 10 % en masa, más preferiblemente de no más del 5 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 3 % en masa.
- 65 El contenido del disolvente orgánico soluble en agua en la composición acuosa es preferiblemente de no menos del 7 % en masa, más preferiblemente de no menos del 15 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del

25 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 48 % en masa, más preferiblemente de no más del 46 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 44 % en masa.

5 El contenido de agua en la composición acuosa es preferiblemente de no menos del 20 % en masa, más preferiblemente de no menos del 25 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 30 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 90 % en masa, más preferiblemente de no más del 80 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 70 % en masa e incluso aún más preferiblemente de no más del 60 % en masa.

10 El contenido del colorante en la composición acuosa es preferiblemente de no más del 1 % en masa, más preferiblemente de no más del 0,1 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 0,01 % en masa e incluso aún más preferiblemente del 0 % en masa. Si la composición acuosa no contiene sustancialmente colorante, la composición no tiene influencia adversa sobre el tono de la tinta de base acuosa cuando se imprimen caracteres o imágenes usando la tinta de base acuosa en combinación con la composición acuosa.

15 La composición acuosa de la presente invención también puede contener diversos aditivos que pueden usarse habitualmente en una disolución de recubrimiento que va a expulsarse mediante un método de proyección de chorro de tinta, etc., tal como un dispersante, un tensioactivo, un modificador de viscosidad, un agente antiespumante, un agente antiséptico, un agente resistente al moho, un antioxidante y similares.

20 [Conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta]

El conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta contiene al menos dos tipos de composiciones acuosas. Las composiciones acuosas respectivas también pueden estar en forma de una tinta de base acuosa.

25 El conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta según la presente invención (a continuación en el presente documento también denominado simplemente "conjunto de tinta") contiene, como composición acuosa mencionada anteriormente, una composición acuosa a que contiene un compuesto de carbodiimida y agua, y una composición acuosa b que contiene una resina de poliéster y agua. Al menos una de la composición acuosa a y la composición acuosa b, preferiblemente la composición acuosa b, puede contener además un colorante para usar la composición acuosa como una tinta de base acuosa que contiene el colorante.

30 Además, el conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta según la presente invención contiene una composición acuosa para impresión por chorro de tinta que contiene el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster y agua, y la tinta de base acuosa que contiene el colorante (a continuación en el presente documento también denominada simplemente "tinta de base acuosa" o "tinta").

35 El conjunto de tinta mencionado anteriormente se carga, por ejemplo, en cartuchos de tinta para colores respectivos en un aparato de impresión por chorro de tinta, de modo que (i) los cartuchos de tinta respectivos se rellenan con la composición acuosa a que contiene el compuesto de carbodiimida y agua y la composición acuosa b que contiene la resina de poliéster y agua, si se requiere junto con el colorante, que pueden expulsarse en forma de gotitas de tinta desde boquillas de expulsión respectivas correspondientes a los cartuchos de tinta respectivos para imprimir caracteres o imágenes, o (ii) los cartuchos de tinta respectivos se rellenan con la composición acuosa para impresión por chorro de tinta que contiene el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster y agua y la tinta de base acuosa que contiene el colorante, que puede expulsarse en forma de gotitas de tinta desde boquillas de expulsión respectivas correspondientes a los cartuchos de tinta respectivos para imprimir caracteres o imágenes.

Como tinta de base acuosa, puede usarse una tinta de base acuosa que tiene un solo tipo de tono solo, o pueden usarse tintas de base acuosa que tienen dos o más tipos de tono en combinación entre sí.

50 <Tinta de base acuosa>

La tinta de base acuosa de la presente invención está en forma de una composición acuosa que contiene un colorante.

55 (Colorante)

Como colorante contenido en la tinta de base acuosa de la presente invención, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al agua del material impreso resultante, se usan preferiblemente un pigmento y un tinte hidrófobo. Entre estos colorantes, para permitir que el material impreso resultante muestre una alta resistencia a la intemperie, se usa preferiblemente el pigmento.

60 (Pigmento)

65 El pigmento usado en la presente invención puede ser un pigmento inorgánico o un pigmento orgánico, y también puede usarse en forma de un pigmento de laca o un pigmento fluorescente. Además, el pigmento inorgánico u orgánico también puede usarse en combinación con un pigmento extensor, si se requiere.

Los ejemplos específicos del pigmento inorgánico incluyen negros de carbono, óxidos metálicos tales como óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de hierro rojo, óxido de cromo, etc., pigmentos nacarados iridiscentes y similares. En particular, los negros de carbono se usan preferiblemente para tintas negras. Los ejemplos de los negros de carbono incluyen negros de horno, negros de lámpara térmica, negros de acetileno, negros de canal y similares.

Los ejemplos específicos del pigmento orgánico incluyen pigmentos azoicos tales como pigmentos de laca azo, pigmentos monoazo insolubles, pigmentos disazo insolubles, pigmentos azo de quelato, etc.; pigmentos policíclicos tales como pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno, pigmentos de perinona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrololpirrol, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de treeno, etc.; y similares.

El tono del pigmento no está particularmente limitado, y puede usarse cualquiera de los pigmentos de color acromáticos que tienen un color blanco, un color negro, un color gris, etc.; y pigmentos de color cromáticos que tienen un color amarillo, un color magenta, un color cian, un color azul, un color rojo, un color naranja, un color verde, etc.

Los ejemplos específicos de los pigmentos orgánicos preferidos incluyen al menos un pigmento seleccionado del grupo que consiste en C.I. Pigment Yellow 13, 17, 74, 83, 93, 97, 109, 110, 120, 128, 138, 139, 151, 154, 155, 174 y 180; C.I. Pigment Red 48, 57:1, 122, 146, 150, 176, 184, 185, 188, 202 y 254; C.I. Pigment Orange; C.I. Pigment Violet 19 y 23; C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 154, 16 y 60; C.I. Pigmento Green 7 y 36; y similares.

Los ejemplos del pigmento extensor incluyen sílice, carbonato de calcio, talco y similares.

Los pigmentos mencionados anteriormente pueden usarse solos o en forma de una mezcla de dos o más cualesquiera de los mismos.

El pigmento puede estar contenido en la tinta de base acuosa en forma de un pigmento autodispersable, un pigmento dispersado en la tinta de base acuosa con un dispersante polimérico o partículas de polímero que contienen pigmento.

(Tinte hidrófobo)

Como tinte hidrófobo, se usan preferiblemente aquellos tintes que son capaces de incluirse en las partículas de polímero. Los ejemplos del tinte hidrófobo incluyen tintes solubles en aceite, tintes dispersos y similares. Entre estos tintes, se prefieren tintes solubles en aceite.

Desde el punto de vista de permitir que el tinte hidrófobo se incluya eficazmente en las partículas de polímero insolubles en agua, la solubilidad del tinte hidrófobo en un disolvente orgánico usado tras la producción de una dispersión en agua de las partículas de polímero es preferiblemente de no menos de 2 g/l y más preferiblemente de desde 20 hasta 500 g/l.

El tinte soluble en aceite no está particularmente limitado. Desde el punto de vista de mejorar la resistencia al agua del material impreso resultante, los ejemplos del tinte soluble en aceite incluyen C.I. Solvent Black 3, 7, 27, 29, 34 y 45; C.I. Solvent Yellow 14, 16, 29, 56, 82 y 83:1; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72 y 73; C.I. Solvent Violet 3; C.I. Solvent Blue 2, 4, 11, 44, 64 y 70; C.I. Solvent Green 3, 7 y 7; C.I. Solvent Orange 2; y similares. Además, como tinte soluble en aceite, también pueden usarse aquellos tintes obtenidos transformando un tinte soluble en agua en uno soluble en aceite.

Entre estos tintes hidrófobos, se prefieren C.I. Solvent Yellow 29 y 30 para un colorante amarillo, C.I. Solvent Blue 70 para un colorante cian, C.I. Solvent Red 18 y 49 para un colorante magenta, y C.I. Solvent Black 3 y 7, así como tintes negros a base de nigrosina para un colorante negro.

Estos colorantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

[Polímero dispersante de colorante (Ia)]

Como polímero dispersante de colorante (Ia) para dispersar el colorante, desde el punto de vista de mejorar la dispersabilidad del colorante y la solidez al frotamiento del material impreso resultante, pueden mencionarse resinas a base de condensación tales como resinas de poliéster, resinas de poliuretano, etc.; resinas a base de vinilo que se obtienen polimerizando por adición un monómero de vinilo (tal como un compuesto de vinilo, un compuesto de vinilideno y un compuesto de vinileno); y similares. Entre estas resinas, se prefiere al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en las resinas de poliéster y las resinas a base de vinilo, y más preferidas son las resinas de poliéster. El polímero dispersante de colorante (Ia) usado en el presente documento puede ser o bien un producto apropiadamente sintetizado o bien un producto disponible comercialmente.

El polímero dispersante de colorante (la) se usa preferiblemente en forma de una dispersión en agua del mismo.

(Resina de poliéster)

5 La resina de poliéster puede usarse como polímero dispersante de colorante (la) incorporando la resina de poliéster en la composición acuosa mencionada anteriormente.

10 Tal como se describió anteriormente, la resina de poliéster puede producirse sometiendo el componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico a una reacción de policondensación. La dispersión en agua de la resina de poliéster también puede contener un dispersante tal como un tensioactivo, si se requiere.

15 La dispersión en agua de la resina de poliéster puede obtenerse mediante el método de añadir la resina de poliéster a un medio de base acuosa y después someter la mezcla resultante a un tratamiento de dispersión usando un dispersador, etc., el método de añadir gradualmente un medio de base acuosa a la resina de poliéster y después someter la mezcla resultante a emulsiónamiento por inversión de fase, y similares. Entre estos métodos, desde el punto de vista de mejorar la productividad de la dispersión en agua y mejorar la estabilidad de dispersión de las partículas de polímero, se usa preferiblemente el método que usa emulsiónamiento por inversión de fase. Como método de emulsiónamiento por inversión de fase, puede mencionarse, por ejemplo, el método descrito en el documento JP 2016-222896A. Más específicamente, se usa preferiblemente un método de este tipo en el que la resina de poliéster se disuelve en primer lugar en un disolvente orgánico, y después se añade un medio de base acuosa a la disolución resultante para someter la disolución a emulsiónamiento por inversión de fase, seguido de eliminación del disolvente orgánico de la misma.

25 (Resina a base de vinilo)

La resina a base de vinilo contiene preferiblemente una o más unidades constitutivas seleccionadas del grupo que consiste en una unidad constitutiva derivada de un monómero iónico, una unidad constitutiva derivada de un monómero hidrófobo y una unidad constitutiva derivada de un monómero no iónico hidrófilo (a continuación en el presente documento también denominado simplemente "monómero no iónico"), y más preferiblemente dos o más unidades constitutivas seleccionadas del grupo que consiste en las unidades constitutivas mencionadas anteriormente. Los ejemplos de una combinación de los monómeros de los que se derivan las dos o más unidades constitutivas de la resina a base de vinilo incluyen una combinación del monómero iónico y el monómero hidrófobo, y una combinación del monómero iónico, el monómero hidrófobo y el monómero no iónico.

35 La resina a base de vinilo puede producirse, por ejemplo, sometiendo una mezcla de monómeros que contiene el monómero iónico, el monómero hidrófobo y el monómero no iónico a polimerización por adición mediante métodos conocidos convencionalmente.

40 La resina a base de vinilo usada en la tinta de base acuosa es preferiblemente una resina a base de vinilo tal que contiene una unidad constitutiva derivada de al menos un monómero iónico seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico, y una unidad constitutiva derivada de al menos un monómero hidrófobo seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato que contiene un grupo hidrocarbonado derivado de un alcohol alifático, un monómero que contiene un grupo aromático y un macromonómero a base de estireno, y más preferiblemente una resina a base de vinilo tal que contiene además una unidad constitutiva derivada del monómero no iónico.

50 El peso molecular promedio en peso de la resina a base de vinilo es preferiblemente de no menos de 5.000, más preferiblemente de no menos de 10.000 e incluso más preferiblemente de no menos de 30.000, y también es preferiblemente de no menos de 100.000, más preferiblemente de no más de 80.000 e incluso más preferiblemente de no más de 60.000, desde el punto de vista de mejorar la dispersabilidad del colorante así como la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

55 El índice de acidez de la resina a base de vinilo es preferiblemente de no menos de 50 mg de KOH/g, más preferiblemente de no menos de 100 mg de KOH/g e incluso más preferiblemente de no menos de 150 mg de KOH/g desde el punto de vista de mejorar la dispersabilidad del colorante.

60 Los ejemplos específicos de productos disponibles comercialmente de la resina a base de vinilo incluyen ácidos poliacrílicos tales como "ARON AC-10SL" disponible de Toagosei Co., Ltd., etc.; resinas estireno-acrílicas tales como "JONCRYL 67", "JONCRYL 611", "JONCRYL 678", "JONCRYL 680", "JONCRYL 690" y "JONCRYL 819" todas disponibles de BASF Japan, Ltd., etc.; y similares.

65 El peso molecular promedio en peso y el índice de acidez de la resina a base de vinilo pueden medirse respectivamente mediante los métodos descritos en los ejemplos a continuación.

[Polímero auxiliar de fijación (Ib)]

La tinta de base acuosa usada en la presente invención también puede contener un polímero auxiliar de fijación (Ib) para fijar el colorante en un medio de impresión.

5 El polímero auxiliar de fijación (Ib) se usa preferiblemente en forma de partículas de polímero libres de colorante. Como componente de las partículas de polímero libres de pigmento, se pueden mencionar resinas a base de condensación tales como resinas de poliuretano, resinas de poliéster, etc.; y resinas a base de vinilo tales como resinas acrílicas, resinas a base de estireno, resinas de estireno-acrílicas, resinas a base de butadieno, resinas a base de estireno-butadieno, resinas a base de cloruro de vinilo, resinas a base de acetato de vinilo, resinas acrílicas-
10 a base de silicona, etc. Entre estas resinas, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento y las propiedades de adhesión al sustrato del material impreso resultante, se prefieren resinas de poliéster y resinas acrílicas, y se prefieren más resinas de poliéster.

15 Además, desde el punto de vista de mejorar la productividad de la tinta de base acuosa, el polímero auxiliar de fijación (Ib) se usa preferiblemente en forma de una dispersión en agua que contiene las partículas de polímero. Como polímero auxiliar de fijación (Ib), puede usarse o bien un producto sintetizado apropiadamente o bien un producto disponible comercialmente.

20 Los ejemplos del producto disponible comercialmente del polímero auxiliar de fijación (Ib) incluyen resinas de poliéster tales como productos de la serie "elitel KA" y productos de la serie "elitel KZA" ambos disponibles de UNITIKA, Ltd., etc.; resinas de poliuretano tales como productos de la serie "WBR" disponibles de Taisei Fine Chemical Co., Ltd., etc.; resinas acrílicas tales como "Neocryl A-1127" disponible de DSM Coating Resins, Inc., productos de la serie "JONCRYL" disponibles de BASF Japan, Ltd., etc.; resinas de estireno-butadieno tales como productos de la serie "SR" disponibles de Nippon A & L Inc., etc.; resinas a base de cloruro de vinilo tales como los
25 productos de la serie "VINYBLAN" disponibles de Nissin Chemical Co., Ltd., etc.; y similares.

El peso molecular promedio en peso del polímero auxiliar de fijación (Ib) es preferiblemente de no menos de 10.000 y más preferiblemente de no menos de 15.000, y también es preferiblemente de no más de 100.000 y más preferiblemente de no más de 50.000, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material
30 impreso resultante.

El tamaño de partícula promedio de las partículas del polímero auxiliar de fijación (Ib) en la dispersión en agua o tinta que contiene las partículas del polímero auxiliar de fijación (Ib) es preferiblemente de no menos de 10 nm, más preferiblemente de no menos de 30 nm e incluso más preferiblemente de no menos de 50 nm, y también es
35 preferiblemente de no más de 300 nm, más preferiblemente de no más de 200 nm, incluso más preferiblemente de no más de 150 nm e incluso aún más preferiblemente de no más de 130 nm, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento de la tinta resultante.

El peso molecular promedio en peso y el tamaño de partícula promedio del polímero auxiliar de fijación (Ib) pueden medirse mediante los métodos respectivos descritos en los ejemplos a continuación.

La tinta de base acuosa contiene preferiblemente partículas de polímero insolubles en agua que contienen el colorante, en particular, el pigmento (a continuación en el presente documento también denominado simplemente "partículas de polímero que contienen pigmento") desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de dispersión y la
45 estabilidad de expulsión de la tinta resultante. Las partículas de polímero que contienen pigmento pueden tener cualquier configuración siempre que las partículas estén formadas por el pigmento y el polímero insoluble en agua.

(Producción de partículas de polímero que contienen pigmento)

50 Las partículas de polímero que contienen pigmento se producen preferiblemente de manera eficaz en forma de una dispersión en agua de las mismas mediante el procedimiento que incluye las siguientes etapas 1 y 2.

Etapla 1: someter una mezcla que contiene el pigmento y el polímero, así como un disolvente orgánico y agua, a tratamiento de dispersión para obtener una dispersión de las partículas de polímero que contienen pigmento; y
55

etapla 2: eliminar el disolvente orgánico de la dispersión de las partículas de polímero que contienen pigmento obtenida en la etapla 1 para obtener una dispersión en agua de las partículas de polímero que contienen pigmento.

60 Tal como se describió anteriormente, el polímero dispersante de pigmento usado para dispersar el pigmento es preferiblemente al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en una resina de poliéster y una resina a base de vinilo, y más preferiblemente una resina de poliéster. En lo siguiente, se explica el caso en el que se usa la resina de poliéster como polímero dispersante de pigmento. Sin embargo, la explicación también puede aplicarse al caso que usa la resina a base de vinilo como polímero dispersante de pigmento.

65 En la etapla 1, se usa preferiblemente el método en el que la resina de poliéster se disuelve en primer lugar en el disolvente orgánico, y después el pigmento y el agua, si se requiere junto con un agente neutralizante, un

tensioactivo y similares, se añaden a, y se mezclan en, la disolución de disolvente orgánico resultante para obtener una dispersión de un tipo de aceite en agua. El disolvente orgánico usado para disolver la resina de poliéster no está particularmente limitado. Como disolvente orgánico, se prefieren cetonas, éteres, ésteres, alcoholes alifáticos que tienen no menos de 1 y no más de 3 átomos de carbono, etc., y se prefieren más cetonas. Cuando la resina de poliéster se ha sintetizado mediante un método de polimerización en disolución, el disolvente usado en la polimerización en disolución puede usarse directamente como tal en la etapa 1.

En el caso en el que la resina de poliéster contiene un grupo ácido, el grupo ácido puede neutralizarse usando un agente neutralizante. Los ejemplos del agente neutralizante incluyen bases tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, diversas aminas, etc. Entre estos agentes neutralizantes, se prefiere hidróxido de sodio. Además, la resina de poliéster puede neutralizarse previamente.

El equivalente (% en mol) del agente neutralizante usado basándose en el grupo ácido contenido en la resina de poliéster es preferiblemente de no menos del 10 % en mol, más preferiblemente de no menos del 20 % en mol e incluso más preferiblemente de no menos del 30 % en mol, y también es preferiblemente de no más del 300 % en mol, más preferiblemente de no más del 200 % en mol e incluso más preferiblemente de no más del 150 % en mol, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de dispersión de la resina de poliéster en el medio acuoso.

Mientras tanto, el equivalente (% en mol) del agente neutralizante usado puede calcularse según la siguiente fórmula. Cuando el equivalente del agente neutralizante usado es de no más del 100 % en mol, el equivalente del agente neutralizante usado tiene el mismo significado que el grado de neutralización de una resina que va a neutralizarse. Por otro lado, cuando el equivalente del agente neutralizante usado tal como se calcula según la siguiente fórmula supera el 100 % en mol, significa que el agente neutralizante está presente en una cantidad excesivamente grande con respecto al grupo ácido de la resina, y en tal caso, el grado de neutralización de la resina de poliéster PA se considera que es del 100 % en mol.

Equivalente (% en mol) de agente neutralizante usado = $\left[\frac{\text{masa (g) de agente neutralizante añadido}}{\text{equivalente de agente neutralizante}} \right] \times 100$
 donde el equivalente de agente neutralizante = $\frac{\text{índice de acidez del poliéster PA (mg de KOH/g)} \times \text{masa (g) de poliéster PA}}{56 \times 1.000}$

El método de dispersión usado en la etapa 1 no está particularmente limitado. Las partículas de polímero que contienen pigmento pueden atomizarse para dar partículas finas que tienen un tamaño de partícula promedio deseado sólo mediante un tratamiento de dispersión sustancial. Sin embargo, se prefiere que la mezcla se someta en primer lugar a un tratamiento de dispersión preliminar, y luego al tratamiento de dispersión sustancial aplicando una tensión de corte a la misma para controlar el tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero que contienen pigmento a un valor deseado.

Como medio para realizar el tratamiento de dispersión preliminar, se usan preferiblemente dispositivos de mezcla y agitación habituales tales como paletas de anclaje, paletas de dispersión y similares. De estos dispositivos, se prefieren las mezcladoras de agitación de alta velocidad.

Como medio para aplicar una tensión de corte a la mezcla en el tratamiento de dispersión sustancial, pueden usarse, por ejemplo, máquinas amasadoras tales como molinos de rodillos, amasadoras, etc., homogeneizadores de alta presión tales como un dispositivo "Microfluidizer" (nombre comercial) disponible de Microfluidics Corporation, etc., y dispersores de tipo medios tales como agitadores de pintura, molinos de perlas, etc. Estos dispositivos pueden usarse en combinación de dos o más de los mismos. Entre estos dispositivos, se usan preferiblemente homogeneizadores de alta presión.

La presión usada en el tratamiento de dispersión mencionado anteriormente es preferiblemente de no menos de 50 MPa, más preferiblemente de no menos de 100 MPa e incluso más preferiblemente de no menos de 120 MPa, y también es preferiblemente de no más de 250 MPa y más preferiblemente de no más de 200 MPa, desde el punto de vista de reducir el tamaño de partícula de las partículas de polímero que contienen pigmento y mejorar la eficacia del tratamiento de dispersión.

En la etapa 2, el disolvente orgánico se elimina preferiblemente de manera sustancialmente completa de la dispersión en agua de las partículas de polímero que contienen pigmento obtenida en la etapa 1. Sin embargo, el disolvente orgánico residual puede estar presente en la dispersión en agua a menos que los objetos y efectos ventajosos de la presente invención se vean afectados adversamente por el disolvente orgánico residual.

La dispersión en agua de las partículas de polímero que contienen pigmento está en forma de una dispersión preparada dispersando las partículas de resina a base de poliéster que contienen el pigmento en un medio acuoso que contiene agua como medio principal.

Los ejemplos de la configuración de las partículas de polímero que contienen pigmento incluyen la configuración de partícula en la que el pigmento está encerrado en el polímero, la configuración de partícula en la que el pigmento está disperso uniformemente en el polímero, y la configuración de partícula en la que el pigmento está expuesto

sobre una superficie de las partículas de polímero respectivas, etc., así como una mezcla de estas configuraciones de partícula.

5 El tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero que contienen pigmento es preferiblemente de no menos de 40 nm, más preferiblemente de no menos de 50 nm e incluso más preferiblemente de no menos de 60 nm, y también es preferiblemente de no más de 400 nm, más preferiblemente de no más de 250 nm, incluso más preferiblemente de no más de 200 nm e incluso de manera adicionalmente más preferible de no más de 170 nm, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

10 El tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero que contienen pigmento puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos a continuación.

(Componentes opcionales de tinta de base acuosa)

15 La tinta de base acuosa contiene el colorante y el polímero dispersante de colorante (Ia), y puede contener además el polímero auxiliar de fijación (Ib) y un disolvente orgánico, si se requiere. Los ejemplos del disolvente orgánico preferido usado en la tinta de base acuosa incluyen tales disolventes orgánicos solubles en agua tal como se usan en la composición acuosa mencionada anteriormente. Además, la tinta de base acuosa también puede contener, como componentes opcionales, diversos aditivos tales como un humectante, un agente humectante, un penetrante, 20 un tensioactivo, un modificador de viscosidad, un agente antiespumante, un agente antiséptico, un agente resistente al moho, un antioxidante, etc.

25 La tinta de base acuosa puede producirse mezclando el colorante, el polímero dispersante de colorante (Ia) y agua, si se requiere junto con un agente neutralizante, un tensioactivo, un disolvente orgánico, etc., seguido de agitación de la mezcla resultante.

30 En el caso en el que la tinta de base acuosa contiene las partículas de polímero que contienen pigmento, después de someter previamente el pigmento y el polímero dispersante de pigmento a tratamiento de dispersión para obtener una dispersión de las partículas de polímero que contienen pigmento, la dispersión así obtenida puede combinarse con la tinta.

(Contenidos de los componentes respectivos en tinta de base acuosa)

35 Los contenidos de los componentes respectivos en la tinta de base acuosa son tal como como sigue.

40 El contenido del pigmento en la tinta es preferiblemente de no menos del 1 % en masa, más preferiblemente de no menos del 2 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 3 % en masa desde el punto de vista de mejorar la densidad óptica del material impreso resultante, y también es preferiblemente de no más del 15 % en masa, más preferiblemente de no más del 10 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 8 % en masa e incluso aún más preferiblemente de no más del 6 % en masa desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

45 Adicionalmente, en el caso en el que tanto el polímero dispersante de pigmento (Ia) como el polímero auxiliar de fijación (Ib) están contenidos en la tinta de base acuosa, el contenido de una resina I en la tinta de base acuosa es un contenido total del polímero dispersante de pigmento (Ia) y el polímero auxiliar de fijación (Ib) en la tinta de base acuosa.

50 El contenido de agua en la tinta es preferiblemente de no menos del 30 % en masa, más preferiblemente de no menos del 40 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 50 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 80 % en masa, más preferiblemente de no más del 75 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 70 % en masa, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

55 En el caso en el que la tinta de base acuosa contiene el disolvente orgánico, el contenido del disolvente orgánico en la tinta es preferiblemente de no menos del 5 % en masa, más preferiblemente de no menos del 10 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 20 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 60 % en masa, más preferiblemente de no más del 50 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 40 % en masa, desde el punto de vista de mejorar las propiedades de expulsión de la tinta resultante así como la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

60 [Método de impresión por chorro de tinta]

65 En el método de impresión por chorro de tinta de la presente invención, se deja que el compuesto de carbodiimida y la resina de poliéster experimenten una reacción de reticulación entre sí sobre una superficie de un medio de impresión para formar una película de recubrimiento firme de la tinta sobre la superficie del medio de impresión, de modo que es posible mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

Desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante, el método de impresión por chorro de tinta de la presente invención incluye las siguientes etapas 1 y 2.

5 Etapa 1: expulsar el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster, el colorante y agua sobre la superficie del medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta para imprimir caracteres o imágenes sobre el mismo,

10 en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g; y

en el que la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado; y

15 etapa 2: someter los caracteres o imágenes impresos en la etapa 1 a tratamiento térmico a una temperatura no inferior a 50 °C y no superior a 200 °C.

20 Como composición acuosa que va a expulsarse sobre la superficie del medio de impresión mediante el método de impresión por chorro de tinta, se mencionan la composición acuosa según la primera realización que se expulsa desde un cabezal de expulsión (es decir, la composición acuosa que contiene el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster y agua), y una combinación de las composiciones acuosas según la segunda realización que se expulsan por separado desde dos cabezales de expulsión (es decir, una combinación de la composición acuosa a que contiene el compuesto de carbodiimida y agua, y la composición acuosa b que contiene la resina de poliéster y agua). Cuando se usa la combinación de las composiciones acuosas según la segunda realización, las composiciones acuosas a y b se mezclan entre sí en la superficie del medio de impresión. En cualquiera de la primera y segunda realizaciones, como composición/composiciones acuosa(s), puede haber la tinta de base acuosa que contiene el colorante.

30 (Etapa 1)

La etapa 1 es la etapa de expulsar el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster, el colorante y el agua sobre la superficie del medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta para imprimir caracteres o imágenes sobre el mismo.

35 La etapa 1 incluye además preferiblemente la etapa 1a de expulsar la tinta de base acuosa sobre el medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta y la etapa 1b de expulsar la composición acuosa sobre el medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta. Se prefiere más que la etapa 1a se lleve a cabo antes o simultáneamente con la etapa 1b, e incluso se prefiere más que la etapa 1a se lleve a cabo antes de la etapa 1b.

40 Llevando a cabo la etapa 1a antes de la etapa 1b, es posible obtener de manera más eficaz un material impreso que tiene excelente solidez al frotamiento. En este caso, el periodo de tiempo transcurrido desde el momento en el que se aplica la tinta de base acuosa al medio de impresión hasta el momento en el que se aplica la composición acuosa al medio de impresión no está particularmente limitado.

45 El colorante puede combinarse en la tinta de base acuosa, el compuesto de carbodiimida puede combinarse en al menos una de la tinta de base acuosa y la composición acuosa, y la resina de poliéster puede combinarse en al menos una de la tinta de base acuosa y la composición acuosa. Entre estas combinaciones de la tinta de base acuosa y la composición acuosa, se prefieren la combinación de la composición acuosa que contiene el compuesto de carbodiimida y la tinta de base acuosa que contiene la resina de poliéster, y la combinación de la composición acuosa que contiene el compuesto de carbodiimida y la resina de poliéster, y la tinta de base acuosa.

50 El método de proyección de chorro de tinta para expulsar la composición acuosa y la tinta de base acuosa es preferiblemente un método piezoeléctrico desde el punto de vista de mejorar las propiedades de expulsión de la misma.

55 La cantidad de la composición acuosa aplicada sobre el medio de impresión en cuanto al contenido de sólidos de la misma es preferiblemente de no menos de 0,1 g/m², más preferiblemente de no menos de 0,75 g/m² e incluso más preferiblemente de no menos de 1,5 g/m², y también es preferiblemente de no más de 5,0 g/m², más preferiblemente de no más de 3,5 g/m² e incluso más preferiblemente de no más de 2,0 g/m², desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

60 La cantidad de tinta de base acuosa aplicada sobre el medio de impresión en cuanto al contenido de sólidos de la misma es preferiblemente de no menos de 0,5 g/m², más preferiblemente de no menos de 1,5 g/m² e incluso más preferiblemente de no menos de 2,0 g/m², y también es preferiblemente de no más de 10 g/m², más preferiblemente

de no más de 7,5 g/m² e incluso más preferiblemente de no más de 5,0 g/m², desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

(Etapa 2)

La etapa 2 es la etapa de someter los caracteres o imágenes impresos en la etapa 1 a tratamiento térmico a una temperatura no inferior a 50 °C y no superior a 200 °C. Al realizar la etapa 2, es posible formar una película de recubrimiento firme de la tinta. La reacción de reticulación se lleva a cabo preferiblemente sometiendo el medio de impresión sobre el que se imprimen los caracteres o imágenes al tratamiento térmico.

El método para realizar el tratamiento térmico no está particularmente limitado. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo mediante (i) un método de aplicación de aire caliente a la superficie del medio de impresión para calentar los caracteres o imágenes impresos formados sobre el mismo, (ii) un método de aproximación de un calentador a la superficie del medio de impresión para calentar los caracteres o imágenes impresos formados sobre el mismo, (iii) un método de puesta en contacto de un calentador con una superficie del medio de impresión opuesta a su superficie sobre la que se forman los caracteres o imágenes impresos, para calentar los caracteres o imágenes impresos, (iv) un método de calentamiento de la superficie de los caracteres o imágenes impresos formados sobre el medio de impresión mediante curado con vapor usando un vapor a alta temperatura a una presión habitual o a una presión alta, y similares.

La temperatura de calentamiento es preferiblemente no inferior a 90 °C, más preferiblemente no inferior a 100 °C e incluso más preferiblemente no inferior a 110 °C, y también es preferiblemente no superior a 200 °C, más preferiblemente no superior a 170 °C e incluso más preferiblemente no superior a 150 °C. En el caso en el que se usa una película retráctil como medio de impresión, calentando la película retráctil que se mantiene en un estado tal como se une a un objeto deseado, es posible realizar la reacción de reticulación de los caracteres o imágenes impresos y la adhesión de la película retráctil al objeto por contracción de la misma al mismo tiempo sólo durante la única etapa.

El tiempo de calentamiento es preferiblemente de no menos de 1 minuto, más preferiblemente no menos de 3 minutos e incluso más preferiblemente no menos de 5 minutos, y también es preferiblemente de no más de 30 minutos, más preferiblemente de no más de 20 minutos e incluso más preferiblemente de no más de 15 minutos.

Además, se prefiere que antes de realizar la etapa 2, se realice la etapa de secado de los caracteres o imágenes impresos obtenidos en la etapa 1. En la etapa de secado, se permite que prosigan las reacciones de reticulación entre el compuesto de carbodiimida y la resina de poliéster y entre estos compuestos y la(s) otra(s) resina(s), de modo que los caracteres o imágenes impresos pueden someterse eficazmente a reacción de reticulación de una manera gradual.

La temperatura de secado es preferiblemente no inferior a 30 °C y más preferiblemente no inferior a 40 °C, y también es preferiblemente inferior a 100 °C, más preferiblemente no superior a 80 °C e incluso más preferiblemente no superior a 60 °C. En el caso en el que la temperatura de secado no es inferior a 50 °C, el tratamiento de secado también actúa como el tratamiento térmico mencionado anteriormente.

El tiempo de secado es preferiblemente de no menos de 1 minuto y más preferiblemente de no menos de 2 minutos, y también es preferiblemente de no más de 20 minutos, más preferiblemente de no más de 10 minutos e incluso más preferiblemente de no más de 5 minutos.

El medio de impresión usado en el método de impresión por chorro de tinta de la presente invención no está particularmente limitado.

Los ejemplos del medio de impresión usado en la presente memoria incluyen un papel normal de alta absorción de agua, un papel estucado de baja absorción de agua y una película de resina de baja absorción de agua. Entre estos medios de impresión, desde el punto de vista de mejorar la capacidad de impresión comercial o industrial, se prefieren un papel estucado de baja absorción de agua y una película de resina de baja absorción de agua, y se prefiere más una película de resina de baja absorción de agua.

El término "baja absorción de agua" del medio de impresión tal como se usa en el presente documento significa un concepto que incluye tanto propiedades de baja absorción de agua como propiedades no absorbentes de agua del medio de impresión con respecto al agua y/o a la tinta, y la "baja absorción de agua" puede evaluarse mediante la absorción de agua pura al medio de impresión. Más específicamente, la "baja absorción de agua" significa que la absorción de agua del medio de impresión medida poniendo en contacto el medio de impresión con agua pura durante 100 milisegundos es de no menos de 0 g/m² y no más de 10 g/m², y preferiblemente de no menos de 0 g/m² y no más de 6 g/m².

Los ejemplos específicos del papel estucado incluyen un papel estucado brillante versátil, un papel estucado brillante de espuma multicolor y similares.

Como película de resina, se prefiere al menos una película seleccionada del grupo que consiste en una película de poliéster, una película de poli(cloruro de vinilo), una película de polipropileno y una película de polietileno. La superficie de la película de resina sobre la que se forman los caracteres o imágenes impresos puede someterse a tratamiento corona.

Los ejemplos específicos de productos disponibles comercialmente de la película de resina incluyen "LUMIRROR T60" (poliéster) disponible de Toray Industries Inc., "PVC80B P" (poli(cloruro de vinilo)) disponible de Lintec Corporation, "KINATH KEE 70CA" (polietileno) disponible de Lintec Corporation, "YUPO SG90 PAT1" (polipropileno) disponible de Lintec Corporation, "FOR" y "FOA" (polipropileno) ambos disponibles de Futamura Chemical Co, Ltd., "BOYNL RX" (nailon) disponible de Kohjin Film & Chemicals Co., Ltd., "EMBLEM ONBC" (nailon) disponible de UNITIKA Ltd., y similares.

Los ejemplos de la película retráctil que experimenta contracción al calentarse incluyen películas formadas de al menos una resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en resinas a base de poliéster; resinas a base de estireno tales como poliestireno, un copolímero de estireno-butadieno, etc.; poli(ácidos lácticos); resinas a base de poliolefina tales como polietileno, polipropileno, etc.; resinas a base de cloruro de vinilo; una mezcla de dos o más cualesquiera de estas resinas; y similares, así como una película laminada de estas películas.

Los ejemplos específicos de productos disponibles comercialmente de la película retráctil incluyen "SPACECLEAN S7042" disponible de TOYOBO Co., Ltd.; productos de la serie "DXL", productos de la serie "HISHIPET", productos de la serie "PLABIO" y productos de la serie "HYBEX DL", todos disponibles de Mitsubishi Chemical Corporation; productos de la serie "BONSET" disponibles de C.I. TAKIRON Corporation; productos de la serie "FANCYWRAP PET" disponibles de GUNZE Ltd.; y similares.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos de producción, ejemplos de preparación, ejemplos y ejemplos comparativos, la(s) "parte(s)" y "%" indican "parte(s) en masa" y "% en masa", respectivamente, a menos que se especifique lo contrario. Se midieron diversas propiedades de las resinas, etc., mediante los siguientes métodos.

<Medición de las propiedades de la resina de poliéster>

(1) Índice de acidez de la resina de poliéster

Se midió el índice de acidez de la resina de poliéster mediante el mismo método de valoración por neutralización tal como se indica en la norma JIS K 0070: 1992, excepto que sólo se reemplazó un disolvente mixto de etanol y éter usado como disolvente de medición en el método por un disolvente mixto que contenía acetona y tolueno en una razón en volumen [acetona:tolueno] de 1:1.

(2) Punto de reblandecimiento de la resina de poliéster

Usando un dispositivo de ensayo de fluencia "CFT-500D" disponible de Shimadzu Corporation, se extruyó 1 g de una muestra que iba a medirse a través de una boquilla que tenía un diámetro de poro de hilera de 1 mm y una longitud de 1 mm mientras se calentaba la muestra a una velocidad de elevación de temperatura de 6 °C/minuto y se aplicaba una carga de 1,96 MPa a la misma mediante un émbolo. Se determinó el punto de reblandecimiento de la muestra como la temperatura a la que se hizo fluir hacia fuera la mitad de la cantidad de la muestra cuando se trazó un movimiento hacia abajo del émbolo del dispositivo de ensayo de fluencia con respecto a la temperatura.

(3) Temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster

Usando un calorímetro diferencial de barrido "Pyris 6 DSC" (nombre comercial) disponible comercialmente de PerkinElmer Co., Ltd., se pesó una muestra que iba a medirse en una cantidad de 5 mg en una bandeja de aluminio, y se calentó hasta 200 °C y luego se enfrió de desde 200 °C hasta 0 °C a una velocidad de caída de temperatura de 10 °C/minuto, y después de eso se calentó de nuevo a una velocidad de elevación de temperatura de 10 °C/minuto para preparar una curva característica endotérmica de la misma. La temperatura a la que se intersectó una extensión de un nivel de referencia por debajo de una temperatura pico máxima endotérmica en la curva con una línea tangencial que tenía una inclinación máxima de la curva en el intervalo de desde una porción de elevación hasta un vértice del pico se leyó como una temperatura de transición vítrea de la muestra.

Mientras tanto, en el caso en el que la muestra estaba en forma de una dispersión en agua, se liofilizó la dispersión en agua a -10 °C durante 9 horas usando un liofilizador "FDU-2100" disponible de Tokyo Rikakikai Co., Ltd., y el producto liofilizado obtenido de este modo se usó como muestra.

(4) Pesos moleculares promedio en peso (Mw) de la resina de poliéster

(i) Preparación de la disolución de muestra

Se disolvió una resina de poliéster que iba a medirse en cloroformo para preparar una disolución de la resina de poliéster que tenía una concentración de 0,5 g/100 ml. A continuación, se sometió la disolución resultante a tratamiento de filtración haciendo pasar la disolución a través de un filtro de fluororresina "FP-200" (nombre comercial) que tenía un tamaño de poro de 2 µm disponible de Sumitomo Electric Industries, Ltd., para retirar los componentes insolubles de la misma, preparando así una disolución de muestra.

(ii) Medición del peso molecular promedio en peso

Se midió el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster mediante cromatografía de permeación en gel en las siguientes condiciones.

- Aparato de medición: "CO-8010" disponible de Tosoh Corporation
- Columnas analíticas: "GMHXL" + "G3000HXL" ambas disponibles de Tosoh Corporation
- Se permitió que el tetrahidrofurano como eluyente fluyera a través de las columnas analíticas a una velocidad de flujo de 1 ml/minuto, y se estabilizaron las columnas en un termostato a 40 °C, y luego se inyectaron 100 µl de la disolución de muestra en las columnas para medir el peso molecular de la muestra.
- Se calculó el peso molecular promedio en peso de la muestra basándose en una curva de calibración preparada previamente. Se preparó la curva de calibración del peso molecular usando los siguientes varios tipos de poliestirenos monodispersos (poliestirenos monodispersos que tienen pesos moleculares promedio en peso (Mw) de $2,63 \times 10^3$, $2,06 \times 10^4$ y $1,02 \times 10^5$ todos disponibles de Tosoh Corporation, así como poliestirenos monodispersos que tienen pesos moleculares promedio en peso (Mw) de $2,10 \times 10^3$, $7,00 \times 10^3$ y $5,04 \times 10^4$ todos disponibles de GL Sciences Inc.) como muestras de patrón de referencia.

<Medición de las propiedades de la resina de estireno-acrítica>

(1) Peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de estireno-acrítica

Se midió el peso molecular promedio en peso de la resina de estireno-acrítica mediante cromatografía de permeación en gel [aparato GPC: "HLC-8320GPC" disponible de Tosoh Corporation; columnas: "TSKgel Super AWM-H", "TSKgel Super AW3000" y "columna de protección TSKgel Super AW-H" todas disponibles de Tosoh Corporation; velocidad de flujo: 0,5 ml/min] usando una disolución preparada disolviendo ácido fosfórico y bromuro de litio en *N,N*-dimetilformamida de manera que las concentraciones de ácido fosfórico y bromuro de litio en la disolución resultante eran de 60 mmol/l y 50 mmol/l, respectivamente, como eluyente, y usando kits de poliestirenos monodispersos que tienen pesos moleculares previamente conocidos [PStQuick B(F-550, F-80, F-10, F-1, A-1000), PStQuick C(F-288, F-40, F-4, A-5000, A-500), todos disponibles de Tosoh Corporation como sustancia de patrón de referencia.

Se preparó la muestra de medición usada en la medición mencionada anteriormente mezclando 0,1 g de la resina con 10 ml del eluyente mencionado anteriormente en un vial de vidrio, agitando la mezcla resultante a 25 °C durante 10 horas usando un agitador magnético, y luego sometiendo la mezcla a tratamiento de filtración a través de un filtro de jeringa "DISMIC-13HP PTFE" (0,2 µm) disponible de Advantec Co., Ltd.

(2) Índice de acidez de la resina de estireno-acrítica

En un valorador potenciométrico automático (bureta de potencia; "modelo n.º: APB-610") disponible de Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd., se disolvió el polímero en una disolución valorante preparada mezclando tolueno y acetona (2:1), y la disolución resultante se sometió a valoración con una disolución de hidróxido de potasio/etanol 0,1 N mediante un método de valoración potenciométrico hasta alcanzar un punto final de la valoración observada como un punto de inflexión de la curva de valoración. Se calculó el índice de acidez del polímero a partir de una cantidad (título) de la disolución de hidróxido de potasio usada en la valoración hasta alcanzar el punto final.

<Otros>

(1) Contenido de sólidos de la dispersión en agua de pigmento

Se pesó sulfato de sodio secado hasta peso constante en un desecador en una cantidad de 10,0 g y se cargó en un recipiente de polipropileno de 30 ml (diámetro interno: 40 mm; altura: 30 mm), y se añadió 1,0 g de una muestra que iba a medirse al recipiente, y se mezclaron los contenidos del recipiente entre sí para obtener una mezcla. A continuación, se pesó la mezcla resultante y se mantuvo en el recipiente a 105 °C durante 2 horas para retirar los

componentes volátiles de la misma. Se dejó reposar adicionalmente la mezcla en un desecador durante 15 minutos para medir una masa de la mezcla después de retirar los componentes volátiles de la misma. Se determinó la masa de sólidos de la muestra después de retirar los componentes volátiles de la misma restando la masa del sulfato de sodio de la masa de la mezcla después de retirar los componentes volátiles de la misma. El contenido de sólidos (%) de la muestra se calculó dividiendo la masa de sólidos de la muestra después de retirar los componentes volátiles de la misma por la masa de la muestra antes de retirar los componentes volátiles de la misma.

(2) Tamaños de partícula promedio de partículas de polímero que contienen pigmento y partículas de polímero libres de pigmento

Se realizó el análisis acumulativo de las partículas de polímero respectivas usando un sistema de análisis de partículas láser "ELS-8000" disponible de Otsuka Electric Co., Ltd., para medir el tamaño de partícula promedio de las mismas. En la medición, se usó una dispersión diluida preparada diluyendo una dispersión de las partículas con agua de manera que la concentración de las partículas en la dispersión se ajustó a aproximadamente 5×10^{-3} % en peso. Se realizó la medición en las condiciones que incluían una temperatura de 25 °C, un ángulo entre la luz incidente y el detector de 90 ° y un número acumulativo de 100 veces, y se introdujo un índice de refracción de agua (1,333) en el sistema de análisis como índice de refracción del medio dispersante. Se definió el tamaño de partícula promedio acumulativo así medido como un tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero que contienen pigmento o las partículas de polímero.

Ejemplos de producción 1 y 2 (producción de resinas de poliéster P-1 y P-2)

Se combinaron entre sí los monómeros de materia prima respectivos (componente de alcohol y componente de ácido carboxílico), el catalizador de esterificación y el cocatalizador de esterificación tal como se muestra en la tabla 1 en las cantidades mostradas en la tabla 1, y se cargaron en un matraz de cuatro bocas de 10 l de capacidad equipado con un termómetro, un dispositivo de agitación, un condensador de tipo flujo descendente y un tubo de entrada de nitrógeno. Se hicieron reaccionar los contenidos del matraz a 210 °C durante 10 horas en una atmósfera de nitrógeno usando un calentador de manta, y luego se continuó adicionalmente la reacción hasta que el punto de reblandecimiento del polímero resultante medido a -8,3 kPa (G) alcanzó la temperatura mostrada en la tabla 1, obteniendo así las resinas de poliéster respectivas P-1 y P-2. En la tabla 1 se muestran diversas propiedades de las resinas de poliéster así obtenidas.

TABLA 1

			Ejemplo de producción 1		Ejemplo de producción 2	
Resina de poliéster			P-1		P-2	
Monómeros de materia prima			g	parte(s) en moles*1	g	parte(s) en moles*1
	Componente de alcohol	BPA-PO*2	3718	100	5740	100
	Componente de ácido carboxílico	Ácido tereftálico	-	-	1633	60
		Ácido fumárico	1282	104	571	30
		Anhídrido trimelítico	-	-	378	12
Catalizador esterificación	de	Di(2-etilhexanoato) de estaño (II) [g]	25		40	
Cocatalizador esterificación	de	Ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico [g]	0,25		-	
Propiedades de la resina de poliéster	Índice de acidez [mg de KOH/g]		22,4		31,0	
	Punto de reblandecimiento [°C]		100,9		122,0	
	Temperatura de transición vítrea [°C]		58,5		72,0	
	Peso molecular promedio en peso		13700		20700	

Nota *1: Parte(s) en moles basado en 100 partes en moles de una cantidad total del componente de alcohol

*2: Polioxipropileno (2.2)-2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

Ejemplo de preparación A1 (preparación de dispersión en agua de partículas de resina de poliéster que contienen pigmento)

(1) Etapa 1 (Etapa de dispersión de pigmento)

En un recipiente de 2 l de capacidad, se disolvieron 66,7 g de la resina de poliéster P-1 en 198,6 g de metil etil cetona (MEK). Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio 5 N a la disolución polimérica resultante de manera que se neutralizó el 85 % en mol del índice de acidez de la resina de poliéster P-1, y se añadieron

5 adicionalmente 390,5 g de agua sometido a intercambio iónico gota a gota a la misma durante 30 minutos. Se agitó la disolución de reacción resultante y se mezcló a una temperatura no inferior a 10 °C y no superior a 15 °C usando una paleta de dispersión que se hizo funcionar a 1.500 r/min durante 15 minutos.

Luego, se añadieron 100 g de negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation a la disolución de reacción, y se agitó la mezcla resultante y se mezcló a una temperatura no inferior a 10 °C y no superior a 15 °C usando una paleta de dispersión que se hizo funcionar a 6.500 r/min durante 2 horas para obtener una dispersión preliminar.

Se sometió la dispersión preliminar resultante a tratamiento de filtración a través de un filtro de 200 de malla, y después se diluyó añadiendo 36,1 g de agua sometido a intercambio iónico a la misma. Después de eso, se sometió la dispersión diluida así obtenida a tratamiento de dispersión a una presión de 150 MPa usando un dispositivo "Microfluidizer M-110EH-30XP" (homogeneizador de alta presión) disponible de Microfluidics Corporation haciendo pasar la dispersión a través del dispositivo 15 veces, obteniendo de ese modo una dispersión en agua de partículas de resina de poliéster que contienen pigmento.

(2) Etapa 2 (etapa de concentración)

Se cargó un matraz en forma de berenjena de 2 l con toda la cantidad del líquido de dispersión en agua de pigmento obtenido en la etapa 1, y luego se añadió agua sometido a intercambio iónico al mismo de manera que el contenido de sólidos del líquido de dispersión se ajustó al 15 %. Se mantuvo la dispersión resultante a una presión de 0,09 MPa (abs) en un baño de agua caliente ajustado a 32 °C durante 3 horas usando un aparato de destilación rotatoria "Rotary Evaporator N-1000S" disponible de Tokyo Rikakikai Co., Ltd., que se hizo funcionar a una velocidad de rotación de 50 r/min para eliminar el disolvente orgánico del mismo. Además, se ajustó la temperatura del baño de agua caliente a 62 °C, y se redujo la presión en el aparato a 0,07 MPa (abs), y se concentró la disolución de reacción resultante en estas condiciones hasta que el contenido de sólidos de la disolución de reacción se volvió del 25 %.

Se cargó la disolución concentrada así obtenida en un rotor de ángulo de 500 ml y se sometió a separación centrífuga usando una centrifuga de enfriamiento de alta velocidad "himac CR22G" (ajuste de temperatura: 20 °C) disponible de Hitachi Koki Co., Ltd., a 3.660 r/min durante 20 minutos. Después de eso, se sometió la porción de fase líquida resultante a tratamiento de filtración a través de un filtro de membrana "Minisart" (que tiene un tamaño de poro de 5 µm) disponible de Sartorius Inc., y después se diluyó el producto filtrado resultante con agua de manera que el contenido de sólidos del mismo se ajustó al 22 %, obteniendo así una dispersión en agua 1 de las partículas de resina de poliéster que contienen pigmento.

El tamaño de partícula promedio de las partículas de resina de poliéster que contienen pigmento así obtenidas fue de 97 nm.

Ejemplos de preparación A2 a A6 (preparación de dispersiones en agua 2 a 6 de partículas de resina de poliéster que contienen pigmento)

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo de preparación A1, excepto que la resina de poliéster y el pigmento usado en la misma se reemplazaron con los mostrados a continuación, obteniendo así dispersiones en agua 2 a 6 de partículas de resina de poliéster que contienen pigmento. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de preparación A7 (preparación de dispersión en agua 7 de partículas de resina de estireno-acrítica que contienen pigmento)

Se mezclaron ciento cincuenta partes de negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation con una disolución acuosa de una resina de estireno-acrítica "JONCRYL 690" (producto neutralizado al 60 % de hidróxido de sodio; peso molecular promedio en peso: 16500; índice de acidez: 240 mg de KOH/g) como dispersante polimérico disponible de BASF AG en una cantidad de 45 partes en cuanto a un contenido de sólidos de la misma, y se sometió la mezcla resultante a tratamiento de dispersión usando perlas de zirconia, obteniendo así una dispersión en agua 7 que tiene un contenido de sólidos del 19,5 %. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de preparación A8 (preparación de dispersión en agua 8 de partículas de resina de estireno-acrítica que contienen pigmento)

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo de preparación A7, excepto que se reemplazó el negro de carbono usado en el mismo por C.I. Pigment Blue 15:3 "Chromofine Blue (CFB) 6338JC" disponible de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., obteniendo así una dispersión en agua 8. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

	Dispersión en agua de pigmento	Resina		Pigmento	Tamaño de partícula promedio (nm)
		Tipo	Índice de acidez (mgKOH/g)		
Ejemplo de preparación A1	Dispersión en agua 1	Resina de poliéster P-1	22,4	Negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation	97
Ejemplo de preparación A2	Dispersión en agua 2	Resina de poliéster P-2	31,0	Negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation	98
Ejemplo de preparación A3	Dispersión en agua 3	Resina de poliéster P-2	31,0	C.I. Pigment Blue 15:3 "CFB6338JC" disponible de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.	92
Ejemplo de preparación A4	Dispersión en agua 4	Resina de poliéster P-2	31,0	C.I. Pigment Red 150 "FFC 522-1D" disponible de Fuji Pigment Co., Ltd.	161
Ejemplo de preparación A5	Dispersión en agua 5	Resina de poliéster P-2	31,0	C.I. Pigment Yellow 155 "IJY4GC" disponible de Clariant Corporation	156
Ejemplo de preparación A6	Dispersión en agua 6	Resina de poliéster P-2	31,0	Óxido de titanio tratado superficialmente "CR50" disponible de ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.	326
Ejemplo de preparación A7	Dispersión en agua 7	Resina de estireno-acrítica	240	Negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation	101
Ejemplo de preparación A8	Dispersión en agua 8	Resina de estireno-acrítica	240	C.I. Pigment Blue 15:3 "CFB6338JC" disponible de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.	104

Nota * Resina de estireno-acrítica: "JONCRYL 690" (índice de acidez: 240 mg de KOH/g) disponible de BASF AG
 Ejemplos de preparación B1 a B9 (preparación de tintas de base acuosa 1 a 9)

Se combinaron entre sí las respectivas dispersiones en agua 1 a 8 obtenidas en los ejemplos de preparación A1 a A8, una dispersión en agua de pigmento disponible comercialmente, un disolvente orgánico, un tensioactivo y agua sometido a intercambio iónico en las cantidades mostradas en la tabla 3 (de modo que la cantidad total de estos componentes fue del 100 %), obteniendo así tintas de base acuosa 1 a 9. Adicionalmente, la cantidad de la dispersión en agua de pigmento combinada tal como se muestra en la tabla 3 era un contenido de sólidos de la misma.

TABLA 3

			N.º de tinta de base acuosa								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composición de tinta de base acuosa (%)	Dispersión en agua de pigmento	Dispersión en agua 1 (negra)	10	-	-	-	-	-	-	-	-
		Dispersión en agua 2 (negra)	-	10	-	-	-	-	-	-	-
		Dispersión en agua 3 (cian)	-	-	10	-	-	-	-	-	-
		Dispersión en agua 4 (magenta)	-	-	-	10	-	-	-	-	-
		Dispersión en agua 5 (amarillo)	-	-	-	-	10	-	-	-	-

		Dispersión en agua 6 (blanca)	-	-	-	-	-	10	-	-	-
		Dispersión en agua 7 (negra)	-	-	-	-	-	-	10	-	-
		Dispersión en agua 8 (cian)	-	-	-	-	-	-	-	10	-
		SDP100 (negra)	-	-	-	-	-	-	-	-	5
	Disolvente orgánico: PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30
	Disolvente orgánico: BDG		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Tensioactivo: KF6011		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Agua sometido a intercambio iónico		r.*	r.*	r.*	r.*	r.*	r.*	r.*	r.*	r.*

Nota r.*: resto

Los detalles de las dispersiones en agua de pigmento, los disolventes orgánicos y el tensioactivo mostrados en la tabla 3 son los siguientes.

- 5
 - SDP100: dispersión en agua de un negro de carbono autodispersable "SENSIJET BLACK SDP100" disponible de Sensient Technologies Corporation
 - PG: propilenglicol disponible de FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
- 10
 - BDG: monobutil éter de dietilenglicol disponible de FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 - KF6011: polidimetilsiloxano modificado con alquilenglicol "KF-6011" (nombre comercial; tensioactivo no iónico) disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

15 Ejemplo de preparación B10 (preparación de tinta de base acuosa 10)

Se preparó una tinta con tinte cian "XKI-N11XLC" disponible comercialmente de Cannon Inc., y se usó como tinta de base acuosa 10.

20 Ejemplo de preparación C1 (producción de emulsión de resina de poliéster P-2 libre de pigmentos)

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un tubo de entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo, un agitador y un termopar con 1700 g de la resina de poliéster P-2 y 1700 g de metil etil cetona (MEK) para disolver la resina de poliéster P-2 en MEK a 60 °C, seguido de enfriamiento de la disolución resultante a 25 °C.

25 A continuación, se mezcló la disolución así obtenida con 408 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 5 % como agente neutralizante, y se mezcló adicionalmente la mezcla resultante con 5100 g de agua desionizada con agitación a 25 °C, obteniendo así un líquido de dispersión de partículas de resina de poliéster libre de pigmentos.

30 Mientras se mantenía el líquido de dispersión resultante en el matraz de cuatro bocas a 60 °C con agitación, se redujo la presión interna del matraz para eliminar MEK y agua del mismo mediante destilación.

35 Después de enfriarse hasta temperatura ambiente, se mezcló la dispersión obtenida con agua sometida a intercambio iónico de manera que el contenido de sólidos de la misma fuera del 30 %, y se sometió la mezcla resultante a tratamiento de filtración haciendo pasar la mezcla a través de un tamiz de 200 de malla de alambre, obteniendo así una emulsión de la resina de poliéster P-2 libre de pigmentos.

40 El tamaño de partícula promedio de las partículas de resina de poliéster así obtenidas fue de 87 nm.

Ejemplos de preparación D1 a D4 (preparación de las composiciones acuosas 1 a 4)

45 Se combinaron entre sí los compuestos de carbodiimida, la emulsión de la resina de poliéster P-2 obtenida en el ejemplo de preparación C1, la emulsión de "JONCRYL 690" preparada por separado, el disolvente orgánico, el tensioactivo y el agua sometida a intercambio iónico tal como se muestra en la tabla 4 en las cantidades mostradas en la tabla 4 (de manera que la cantidad total de estos componentes fue del 100 %), obteniendo así las composiciones acuosas 1 a 4.

50 Adicionalmente, se expresaron las cantidades de los compuestos de carbodiimida, la emulsión de la resina de poliéster P-2 y la emulsión de "JONCRYL 690" combinados tal como se muestra en la tabla 4 en cuanto a

contenidos de sólidos de los respectivos componentes.

TABLA 4

		Ejemplos de preparación			
		D1	D2	D3	D4
N.º de composición acuosa		1	2	3	4
Composición (%)	CARBODILITE E-02	1	-	-	1
	CARBODILITE V-04	-	1	1	-
	Emulsión de resina de poliéster P-2	-	-	5	-
	Emulsión de JONCRYL 690	-	-	-	5
	Disolvente orgánico: PG	40	40	30	30
	Tensioactivo: KF6011	0,5	0,5	0,5	0,5
	Agua sometida a intercambio iónico	Resto	Resto	Resto	Resto

Los detalles de los compuestos de carbodiimida, etc. mostrados en la tabla 4 son tal como siguen.

- CARBODILITE E-02: polycarbodiimida (aspecto: emulsión; equivalente del grupo carbodiimida: 445; contenido de principio activo: 40 %; disponible de Nisshinbo Chemical Inc.; nombre comercial)
- CARBODILITE V-04: polycarbodiimida (aspecto: disolución acuosa; equivalente de grupo carbodiimida: 335; contenido de principio activo: 40 %; disponible de Nisshinbo Chemical Inc.; nombre comercial)
- Emulsión de JONCRYL 690: emulsión de base acuosa de "JONCRYL 690" (resina de estireno-acrítica; peso molecular promedio en peso: 16500; índice de acidez: 240 mg de KOH/g) disponible de BASF AG, preparada neutralizando el 60 % de un índice de acidez de "JONCRYL 690" con hidróxido de sodio (contenido de sólidos: 20 %)
- PG: propilenglicol disponible de FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
- KF6011: polidimetilsiloxano modificado con alquilenglicol "KF-6011" (nombre comercial; tensioactivo no iónico) disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 4 (impresión usando conjuntos de tinta)

Se cargaron respectivamente conjuntos de tinta constituidos cada uno por una combinación de la composición acuosa mostrada en la tabla 4 ó 5 y la tinta de base acuosa mostrada en la tabla 3 en una impresora de chorro de tinta "IPSIO SG2010L" disponible de Ricoh Co., Ltd., para imprimir una imagen sólida que tiene un tamaño de 10 cm x 10 cm en una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) "LUMIRROR (marca registrada) T60" como medio de impresión disponible de Toray Industries, Inc.

En los ejemplos 1 a 5 y 11 a 15 y los ejemplos comparativos 2 a 4, se cargaron los dos líquidos que incluían la composición acuosa y la tinta de base acuosa en la impresora de chorro de tinta, y se realizó la impresión de manera que la composición acuosa y la tinta de base acuosa se expulsaron con el mismo tamaño de gota desde dos cabezales de impresión por chorro de tinta de la impresora de chorro de tinta, respectivamente, y luego se mezclaron entre sí en el medio de impresión.

En los ejemplos 6 a 10, se mezclaron entre sí la composición acuosa y la tinta de base acuosa en una razón en masa de 1:1 para preparar una tinta de base acuosa que contenía el compuesto de carbodiimida, la resina de poliéster, el pigmento y agua, y se preparó una tinta de base acuosa más que tenía la misma composición. Se cargaron las dos tintas de base acuosa en la impresora de chorro de tinta, y se realizó la impresión de manera que las dos tintas de base acuosa se expulsaron con el mismo tamaño de gota desde los dos cabezales de impresión por chorro de tinta de la impresora de chorro de tinta, respectivamente.

En el ejemplo comparativo 1, se prepararon dos tintas de base acuosa que tenían la misma composición, y se realizó la impresión de la misma manera que en los ejemplos 6 a 10, de manera que las dos tintas de base acuosa se expulsaron con el mismo tamaño de gota desde los dos cabezales de impresión por chorro de tinta de la impresora por chorro de tinta, respectivamente.

Después de eso, se secó el material impreso resultante a 60 °C durante 10 minutos a presiones habituales, y se

sometió a tratamiento térmico a 120 °C durante 10 minutos. Después, se dejó reposar el material impreso a temperatura ambiente durante 10 horas para su secado, y después se evaluó para determinar la solidez al frotamiento mediante el siguiente método.

- 5 Adicionalmente, la cantidad de la composición acuosa aplicada fue de desde 0,2 hasta 1,2 g por 1 m² de la imagen sólida de densidad del 100 % en cuanto a contenido de sólidos de la misma, y la cantidad de tinta aplicada fue de desde 1,0 hasta 2,0 g por 1 m² de la imagen sólida de densidad del 100 % en cuanto a contenido de sólidos de la misma.

10 [Evaluación de la solidez al frotamiento]

- 15 Se frotó la superficie impresa del material impreso resultante con un material textil no tejido de celulosa "BEMCOT (marca registrada) M3-II" disponible de Asahi Kasei Fiber K.K., impregnado con etanol al 100 % mientras se aplicaba una carga de 100 g/cm² a lo mismo, y se observaron visualmente las condiciones de la superficie impresa y el material textil no tejido para contar el número de movimientos de frotamiento hasta que se produjo la migración del color de la tinta al material textil no tejido de celulosa.

- 20 Si el número de movimientos de frotamiento hasta que se produjo la migración del color de la tinta sobre la superficie impresa al material textil no tejido de celulosa no fue de menos de 5, se consideró que el material impreso era suficiente en cuanto a la solidez al frotamiento.

TABLA 5-1

	Tinta de base acuosa		Composición acuosa	Método de impresión	Solidez al frotamiento (número de movimientos de frotamiento)
	Tipo de tinta	Tipo de polímero, etc.			
Ejemplo 1	Tinta 2 (negra)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 1	*2	No menos de 30
Ejemplo 2	Tinta 3 (cian)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 2	*2	No menos de 30
Ejemplo 3	Tinta 4 (magenta)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 1	*2	No menos de 30
Ejemplo 4	Tinta 5 (amarillo)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 2	*2	No menos de 30
Ejemplo 5	Tinta 6 (blanca)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 1	*2	No menos de 30
Ejemplo 6	Tinta 2 (negra)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 2	*1	No menos de 30
Ejemplo 7	Tinta 3 (cian)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 1	*1	No menos de 30
Ejemplo 8	Tinta 4 (magenta)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 2	*1	No menos de 30
Ejemplo 9	Tinta 5 (amarillo)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 1	*1	No menos de 30
Ejemplo 10	Tinta 6 (blanca)	Poliéster P-2 (ramificado)	Composición 2	*1	No menos de 30
Ejemplo de referencia 11	Tinta 1 (negra)	Poliéster P-1 (lineal)	Composición 1	*2	8
Ejemplo 12	Tinta 7 (negra)	Polímero estireno-acrílico	Composición 3	*2	18
Ejemplo 13	Tinta 8 (cian)	Polímero estireno-acrílico	Composición 3	*2	19
Ejemplo 14	Tinta 9 (negra)	Pigmento autodispersable	Composición 3	*2	25
Ejemplo 15	Tinta 10 (cian)	Uso de una tinta de tinte	Composición 3	*2	6

Nota * 1: La tinta de base acuosa y la composición acuosa se mezclaron previamente entre sí en una razón en masa

de 1:1, y se cargaron en una impresora como un líquido mezclado, y luego el líquido se expulsó desde un cabezal de impresión para realizar la impresión.

*2: La tinta de base acuosa y la composición acuosa se cargaron respectivamente en cabezales de impresión separados y se expulsaron de los mismos para realizar la impresión.

5 TABLA 5-2

	Tinta de base acuosa		Composición acuosa	Método de impresión	Solidez al frotamiento (número de movimientos de frotamiento)
	Tipo de tinta	Tipo de polímero, etc.			
Ejemplo comparativo 1	Tinta 1 (negra)	Poliéster P-1 (lineal)	-	*2	4
Ejemplo comparativo 2	Tinta 7 (negra)	Polímero estireno-acrílico	Composición 1	*2	1
Ejemplo comparativo 3	Tinta 8 (cian)	Polímero estireno-acrílico	Composición 2	*2	1
Ejemplo comparativo 4	Tinta 7 (negra)	Polímero estireno-acrílico	Composición 4	*2	2

Nota *2: La tinta de base acuosa y la composición acuosa se cargaron respectivamente en cabezales de impresión separados y se expulsaron de los mismos para realizar la impresión.

10 Los ejemplos 1 a 5 y 11 se refieren a ejemplos de la segunda realización, mientras que los ejemplos 6 a 10 y 12 a 15 se refieren a ejemplos de la primera realización.

15 A partir de los resultados mostrados en la tabla 5, se confirmó que según la composición acuosa, el conjunto de tinta y el método de impresión por chorro de tinta que usa el compuesto de carbodiimida y la resina de poliéster, fue posible obtener un material impreso que tenía excelente solidez al frotamiento. Por otro lado, en los ejemplos comparativos en los que no se usó el compuesto de carbodiimida o la resina de poliéster, se confirmó que no podía obtenerse material impreso que tuviera excelente solidez al frotamiento.

Aplicabilidad industrial

20 Según el conjunto de tinta y el método de impresión por chorro de tinta que usa la composición acuosa de la presente invención, es posible obtener un material impreso que tiene excelente solidez al frotamiento incluso cuando se imprimen caracteres o imágenes en un medio de impresión no absorbente de agua o un medio de impresión retráctil.

REIVINDICACIONES

1. Método de impresión por chorro de tinta que comprende las siguientes etapas 1 y 2:
 - etapa 1: expulsar un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster, un colorante y agua sobre una superficie de un medio de impresión mediante un método de proyección de chorro de tinta para imprimir caracteres o imágenes sobre el mismo,
 - en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g; y
 - en el que la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado; y
 - etapa 2: someter los caracteres o imágenes impresos en la etapa 1 a tratamiento térmico a una temperatura no inferior a 50 °C y no superior a 200 °C.
2. Método de impresión por chorro de tinta según la reivindicación 1, en el que el contenido del ácido dicarboxílico alifático insaturado en el componente de ácido carboxílico es de no menos del 25 % en mol.
3. Método de impresión por chorro de tinta según la reivindicación 1 ó 2, en el que la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de alcohol, y el componente de alcohol comprende un diol aromático.
4. Método de impresión por chorro de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es de no menos de 5.000 y no más de 100.000.
5. Método de impresión por chorro de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster es no inferior a 50 °C y no superior a 90 °C.
6. Método de impresión por chorro de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la razón en masa del compuesto de carbodiimida con respecto a la resina de poliéster (compuesto de carbodiimida/resina de poliéster) es de no menos de 0,01 y de no más de 0,5.
7. Composición acuosa para impresión por chorro de tinta, que comprende un compuesto de carbodiimida, una resina de poliéster y agua, en la que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.
8. Composición acuosa para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 7, en la que el contenido de la resina de poliéster en la composición acuosa es de no menos del 0,5 % en masa y no más del 25 % en masa.
9. Conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta, que comprende la composición acuosa para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 7 u 8, y una tinta de base acuosa que comprende un colorante.
10. Conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta según la reivindicación 9, en el que la tinta de base acuosa que comprende el colorante tiene dos o más tipos de tonos.
11. Conjunto de tinta para impresión por chorro de tinta, que comprende una composición acuosa a que comprende un compuesto de carbodiimida y agua, y una composición acuosa b que comprende una resina de poliéster y agua, en el que el índice de acidez de la resina de poliéster es de no menos de 5 mg de KOH/g y no más de 70 mg de KOH/g, la resina de poliéster comprende una unidad constitutiva derivada de un componente de ácido carboxílico, y el componente de ácido carboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático insaturado.
12. Uso de la composición acuosa según la reivindicación 7 u 8, para impresión por chorro de tinta.
13. Uso del conjunto de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, para impresión por chorro de tinta.