



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



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

⑮ 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**

---

⑮ Título: **Tinta acuosa para registro por chorro de tinta**

⑩ Prioridad:

**09.08.2018 JP 2018150694**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.11.2024**

⑯ Titular/es:

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

⑯ Inventor/es:

**NAGANO, TOMOHIKO;**  
**FUKUDA, TERUYUKI y**  
**MAEDA, TAKAHIRO**

⑯ 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).

20 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.

25 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.

30 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.

35 40 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.

45 50 55 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.

60 65 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.

**Sumario de la invención**

60 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.

**Descripción detallada de la invención**

65 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.

5 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 huecograbado, 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 10 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.

15 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.

20 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.

25 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].

30 [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,

35 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

40 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

45 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.

50 [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.

55 [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.

60 [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.

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

Un compuesto de policarbodiimida 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 policarbodiimida 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 Nissinbo Chemical Inc., y similares

20 <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.

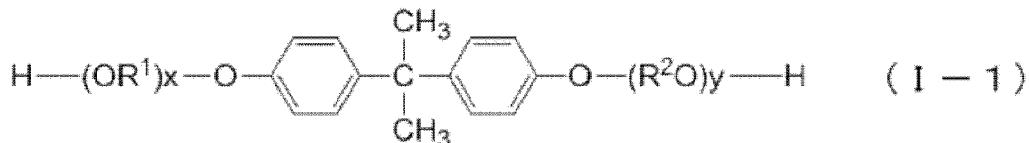
25 La resina de poliéster puede contener una unidad constitutiva derivada de un componente de alcohol y contiene una unidad constitutiva derivada de un ácido carboxílico, y puede producirse sometiendo el componente de alcohol y el componente de ácido carboxílico a una reacción de policondensación.

30 (Componente de alcohol)

35 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.

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

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



50 En la fórmula general (I-1),  $\text{OR}^1$  y  $\text{R}^2\text{O}$  son respectivamente un grupo oxialquíleno, y son preferiblemente cada uno independientemente un grupo oxialquíleno que tiene no menos de 1 y no más de 4 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo oxietíleno o un grupo oxipropileno.

55 Los sufijos  $x$  e  $y$  corresponden cada uno a un número molar de adición del óxido de alquíleno. 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.

60 Además, los grupos  $\text{OR}^1$  en el número de  $x$  y los grupos  $\text{R}^2\text{O}$  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  $\text{R}^1\text{O}$  y los grupos  $\text{R}^2\text{O}$  son respectivamente de manera preferible idénticos entre sí. Estos aductos de óxido de alquíleno de bisfenol A pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los

mismos. Como aducto de óxido de alquíleno de bisfenol A, se prefiere un aducto de óxido de propileno de bisfenol A y un aducto de óxido de etíleno de bisfenol A, y se prefiere más un aducto de óxido de propileno de bisfenol A.

5 El contenido del aducto de óxido de alquíleno 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 alquíleno 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 alquíleno (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 alquíleno: no menos de 1 y no más de 16), y similares.

15 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.

(Componente de ácido carboxílico)

20 20 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 25 Los ejemplos del componente de ácido carboxílico incluyen un ácido dicarboxílico aromático, un ácido dicarboxílico alifático, un ácido dicarboxílico alicílico, 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 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 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 40 Los ejemplos específicos del ácido dicarboxílico alicílico 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 45 Estos componentes de ácido carboxílico pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

50 50 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 alicílico, y más preferiblemente una combinación de ácido fumárico y ácido tereftálico.

55 55 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 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.

- 5 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.
- 10 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 dibutilestaño, di(2-ethylhexanoato) de estaño (II) o sales de estos compuestos, y similares. Entre estos catalizadores de estaño, se prefiere más di(2-ethylhexanoato) de estaño (II).
- 15 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 polymerización por radicales tal como 4-terc-butilcatecol, hidroquinona, etc., en combinación con los componentes mencionados anteriormente, etc.
- 20 25 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.
- 30 35 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.
- 40 45 50 La temperatura de transición vítreo 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.
- 55 60 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.
- 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 102

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".

5 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.

10 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.

15 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.

20 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 25 Coating Resins, Inc., productos de la serie "ADEKA BONTIGHTER HUX" disponibles de ADEKA Corporation, y similares.

<Otros componentes>

30 (Colorante)

35 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))

40 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)

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 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

- 5 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. 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-pantanodiol (p.e. 242 °C), 2-metil-2,4-pantanodiol (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 monoethyl éter de etilenglicol (p.e. 135 °C), monobutyl éter de etilenglicol (p.e. 171 °C), monometil éter de dietilenglicol (p.e. 194 °C), monoethyl éter de dietilenglicol (p.e. 202 °C), monobutyl éter de dietilenglicol (p.e. 230 °C), monometil éter de trietilenglicol (p.e. 122 °C), monoisobutyl éter de trietilenglicol (p.e. 160 °C), monometil éter de tetraetilenglicol (p.e. 155 °C), monoethyl éter de propilenglicol (p.e. 133 °C), monometil éter de dipropilenglicol (p.e. 190 °C), monobutyl éter de dipropilenglicol (p.e. 227°C), monometil éter de tripropilenglicol (p.e. 243 °C), monobutyl éter de tripropilenglicol y similares.
- 25 Desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante, se prefiere que el 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.
- 30 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.
- 40 (Contenidos de los componentes respectivos en la composición acuosa, etc.)
- 45 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.
- 50 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.
- 55 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.
- 60 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.
- 65 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.
- 70 El contenido del disolvente orgpánico 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.

40 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.

45 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)

60 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.

(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.

- 5 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.
- 10 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 treno, etc.; y similares.
- 15 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.
- 20 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, 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. Pigment Green 7 y 36; y similares.
- 25 Los ejemplos del pigmento extensor incluyen sílice, carbonato de calcio, talco y similares.
- 30 Los pigmentos mencionados anteriormente pueden usarse solos o en forma de una mezcla de dos o más cualesquiera de los mismos.
- 35 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)
- 40 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.
- 45 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.
- 50 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.
- 55 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.
- 60 Estos colorantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.
- [Polímero dispersante de colorante (Ia)]
- 65 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 (Ia) se usa preferiblemente en forma de una dispersión en agua del mismo.

5 (Resina de poliéster)

La resina de poliéster puede usarse como polímero dispersante de colorante (Ia) 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 emulsionamiento 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 emulsionamiento por inversión de fase. Como método de emulsionamiento 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 emulsionamiento por inversión de fase, seguido de eliminación del disolvente orgánico de la misma.

25 (Resina a base de vinilo)

30 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 no 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 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.

10 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 25 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 los productos de la serie "SR" disponibles de Nippon A & L Inc., etc.; resinas a base de cloruro de vinilo tales como los productos de la serie "VINYBLAN" disponibles de Nissin Chemical Co., Ltd., etc.; y similares.

30 35 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 impreso resultante.

40 45 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 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.

50 55 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 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)

60 65 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.

70 75 Etapa 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

80 85 etapa 2: eliminar el disolvente orgánico de la dispersión de las partículas de polímero que contienen pigmento obtenida en la etapa 1 para obtener una dispersión en agua de las partículas de polímero que contienen pigmento.

90 95 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.

100 105 En la etapa 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

5 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.

10 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, amoniaco, diversas aminas, etc. Entre estos agentes neutralizantes, se prefiere hidróxido de sodio. Además, la resina de poliéster puede neutralizarse previamente.

15 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.

20 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.

25 Equivalente (% en mol) de agente neutralizante usado = [{masa (g) de agente neutralizante añadido/equivalente de agente neutralizante}/{índice de acidez del poliéster PA (mg de KOH/g) x masa (g) de poliéster PA}/(56 x 1.000)] x 100.

30 30 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.

35 40 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.

45 45 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.

50 50 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.

55 55 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.

60 60 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.

65 65 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 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
- 15     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)
- 35     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.
- 45     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.
- 50     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.
- 55     El método de proyección de chorro de tinta para expulsar la composición acuosa y la tinta de base acuosa es preferiblemente un método piezoelectrónico desde el punto de vista de mejorar las propiedades de expulsión de la misma.
- 60     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/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de no menos de 0,75 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no menos de 1,5 g/m<sup>2</sup>, y también es preferiblemente de no más de 5,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de no más de 3,5 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no más de 2,0 g/m<sup>2</sup>, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.
- 65     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/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de no menos de 1,5 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no menos de 2,0 g/m<sup>2</sup>, y también es preferiblemente de no más de 10 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente

de no más de 7,5 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no más de 5,0 g/m<sup>2</sup>, desde el punto de vista de mejorar la solidez al frotamiento del material impreso resultante.

(Etapa 2)

- 5 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.
- 10 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.
- 15
- 20 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.
- 25
- 30 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.
- 35 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.
- 40 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.
- 45 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.
- 50 El medio de impresión usado en el método de impresión por chorro de tinta de la presente invención no está particularmente limitado.
- 55 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.
- 60 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/m<sup>2</sup> y no más de 10 g/m<sup>2</sup>, y preferiblemente de no menos de 0 g/m<sup>2</sup> y no más de 6 g/m<sup>2</sup>.
- 65 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 polí(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" (polí(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.; polí(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 TOYOB0 Co., Ltd.; productos de la serie "DXL", productos de la serie "HISHIPET", productos de la serie "PLABIO" y productos de la serie "HYBREX 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.

## 25 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.

30 Se midieron diversas propiedades de las resinas, etc., mediante los siguientes métodos.

<Medición de las propiedades de la resina de poliéster>

35 (1) Índice de acidez de la resina de poliéster

35 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.

40 (2) Punto de reblandecimiento de la resina de poliéster

45 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.

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

55 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 intersecó 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.

60 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 Rikakai Co., Ltd., y el producto liofilizado obtenido de este modo se usó como muestra.

65 (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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{l}$  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.

## &lt;Medición de las propiedades de la resina de estireno-acrílica&gt;

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

Se midió el peso molecular promedio en peso de la resina de estireno-acrílica mediante cromatografía de permeación en gel [aparato GPC: "HLC-8320GPC" disponible de Tosoh Corporation; columnas: "TSKgel Super AW/M-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 pm) disponible de Advantec Co., Ltd.

## (2) Índice de acidez de la resina de estireno-acrílica

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.

## &lt;Otros&gt;

## (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 Electrics 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  $5 \times 10^{-3}$  % 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* <sup>1</sup>	g	parte(s) en moles* <sup>1</sup>
	Componente de alcohol	BPA-PO* <sup>2</sup>	3718	100	5740	100
	Componente de ácido carboxílico	Ácido tereftálico	-	-	1633	60
		Ácido fumárico	1282	104	571	30
		Anhídrido trimelítico	-	-	378	12
Catalizador de esterificación	de	Di(2-ethylhexanoato) de estaño (II) [g]		25		40
Cocatalizador de 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 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.

5 Luego, se añadieron 100 g de negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation a la disolución 10 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.

15 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 20 de resina de poliéster que contienen pigmento.

(2) Etapa 2 (etapa de concentración)

25 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 30 resultante en estas condiciones hasta que el contenido de sólidos de la disolución de reacción se volvió del 25 %.

35 Se cargó la disolución concentrada así obtenida en un rotor de ángulo de 500 ml y se sometió a separación centrífuga usando una centrífuga 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.

40 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)

45 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.

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

55 Se mezclaron ciento cincuenta partes de negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation con una disolución acuosa de una resina de estireno-acrílica "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.

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

65 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-acrílica	240	Negro de carbono "MONARCH 717" disponible de Cabot Corporation	101
Ejemplo de preparación A8	Dispersión en agua 8	Resina de estireno-acrílica	240	C.I. Pigment Blue 15:3 "CFB6338JC" disponible de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.	104

Nota \* Resina de estireno-acrílica: "JONCRYL 690" (índice de acidez: 240 mg de KOH/g) disponible de BASF AG

5 Ejemplos de preparación B1 a B9 (preparación de tintas de base acuosa 1 a 9)

10 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

15

Composición de tinta de base acuosa (%)	Dispersión en agua de pigmento	Dispersión en agua 1 (negra)	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 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.*								

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
- 10    • PG: propilenglicol disponible de FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
- 15    • BDG: monobutil éter de dietilenglicol disponible de FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
- 20    • KF6011: polidimetilsiloxano modificado con alquilenglicol "KF-6011" (nombre comercial; tensioactivo no iónico) disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
- 25    15 Ejemplo de preparación B10 (preparación de tinta de base acuosa 10)
- 30    Se preparó una tinta con tinte cian "XKI-N11XLC" disponible comercialmente de Cannon Inc., y se usó como tinta de base acuosa 10.
- 35    20 Ejemplo de preparación C1 (producción de emulsión de resina de poliéster P-2 libre de pigmentos)
- 40    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.
- 45    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.
- 50    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.
- 55    35 Despues 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.
- 60    40 El tamaño de partícula promedio de las partículas de resina de poliéster así obtenidas fue de 87 nm.
- 65    45 Ejemplos de preparación D1 a D4 (preparación de las composiciones acuosas 1 a 4)
- 70    50 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.
- 75    55 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

5 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

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

- CARBODILITE E-02: policarbodiimida (aspecto: emulsión; equivalente del grupo carbodiimida: 445; contenido de principio activo: 40 %; disponible de Nissinbo Chemical Inc.; nombre comercial)
- CARBODILITE V-04: policarbodiimida (aspecto: disolución acuosa; equivalente de grupo carbodiimida: 335; contenido de principio activo: 40 %; disponible de Nissinbo Chemical Inc.; nombre comercial)
- Emulsión de JONCRYL 690: emulsión de base acuosa de "JONCRYL 690" (resina de estireno-acrílica; 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.

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

30 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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. Despues, se dejó reposar el material impreso a temperatura ambiente durante 10 horas para su secado, y despues 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 m<sup>2</sup> 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 m<sup>2</sup> de la imagen sólida de densidad del 100 % en cuanto a contenido de sólidos de la misma.

10 [Evaluación de la solidez al frotamiento]

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/cm<sup>2</sup> 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.

15 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.

20

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:
  - 5 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,
  - 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
  - 15 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.
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.
- 20 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.
- 25 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.
- 30 5. Método de impresión por chorro de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de transición vítreo de la resina de poliéster es no inferior a 50 °C y no superior a 90 °C.
- 35 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.
- 40 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.
- 45 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.
- 50 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.
- 55 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.
- 60 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.