

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 912 151**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00	(2014.01)	C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/40	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C09D 11/30	(2014.01)		
C09D 11/10	(2014.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2017** **PCT/EP2017/076002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2018** **WO18077624**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2017** **E 17787145 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **12.03.2025** **EP 3532545**

54 Título: **Resina de poliuretano para tinta de inyección.**

30 Prioridad:

28.10.2016 EP 16196224

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
12.05.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VAN AERT, HUBERTUS;
BERTELS, ELLEN y
LOCCUFIER, JOHAN

74 Agente/Representante:

ABRIL ABOGADOS, S.L.P.

ES 2 912 151 T5

DESCRIPCIÓN

Resina de poliuretano para tinta de inyección.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a una resina de poliuretano y, más en particular, al uso de esta resina de poliuretano como aglutinante en tintas de inyección acuosas.

10 **Antecedentes de la invención**

Las impresoras de inyección de tinta se han utilizado mucho como equipos de salida de señales digitales en los hogares genéricos porque tienen ventajas tales como poco ruido, un bajo coste de funcionamiento y facilidad de impresión en color.

15 Las técnicas de inyección de tinta se han venido utilizando cada vez más en los últimos años, no solo en tales hogares, sino también en aplicaciones industriales tales como las de escaparates, carteles, tabloneros de anuncios, embalajes, textiles, etc. En aplicaciones de este tipo, la durabilidad, tal como la solidez a la luz, la resistencia al agua y la resistencia al desgaste, es un requisito importante de las imágenes impresas y, por lo tanto, se han desarrollado tintas pigmentadas.

20 En aplicaciones industriales se han utilizado de manera generalizada tintas tales como las tintas de inyección a base de disolvente, en las que se utiliza un disolvente orgánico como vehículo, y las tintas de inyección curables por radiación ultravioleta, que incluyen un monómero polimerizable como componente principal.

25 Sin embargo, las tintas de inyección a base de disolvente no son preferibles desde un punto de vista medioambiental porque el disolvente se evapora en el aire, y las tintas de inyección curables por radiación ultravioleta tienen campos de aplicación limitados porque pueden tener propiedades de sensibilización de la piel dependiendo del monómero que se utilice y porque es necesario incorporar un costoso aparato de irradiación ultravioleta en el cuerpo principal de una impresora.

30 En vista de tales antecedentes, se han desarrollado tintas acuosas pigmentadas para el registro por inyección de tinta que pueden utilizarse directamente para la impresión sobre sustratos porosos y no porosos y que tienen una menor carga medioambiental. Estas tintas se caracterizan por la presencia de una resina que aglutina los pigmentos y evita el desgaste de las imágenes del sustrato, lo que da lugar a una mejor resistencia a los disolventes y al rayado.

35 En el documento WO2007/023145A se describe una resina dispersante de poliuretano que tiene una cadena principal de poliuretano con grupos laterales pendientes basadas en óxido de polialquileño hidrófilo. La cadena principal de la resina de poliuretano esencialmente no comprende ningún enlace de éster hidrolizable y, por lo tanto, no contiene polioles de poliéster.

40 En el documento JP2011140560A se divulga una resina de poliuretano como aglutinante para una tinta de inyección acuosa. Con la resina de uretano se obtienen imágenes que tienen una elevada resistencia a la abrasión y una elevada resistencia a los álcalis y al mismo tiempo se obtienen un buen almacenamiento y una buena estabilidad de aplicación por chorro. La resina de poliuretano comprende grupos aniónicos y cadenas laterales de polialquileño para garantizar un buen almacenamiento de la tinta y una buena estabilidad de aplicación por chorro de la tinta acuosa. No se divulgan datos sobre la resistencia química a los disolventes orgánicos y sobre la adhesión sobre sustratos no porosos tales como de policloruro de vinilo o de PET de las imágenes impresas. Es muy preferible la resistencia de las imágenes impresas a los disolventes orgánicos tales como el IPA (isopropanol), ya que este disolvente orgánico se emplea a menudo para limpiar las imágenes, especialmente si éstas se han impreso para aplicaciones en exteriores, tales como en vehículos, pancartas, carteles, etc.

45 En el documento JP2015163678A se divulga una composición de pigmento acuosa para imprimir sobre un sustrato poroso como textiles, lo que garantiza una solidez al lavado mejorada y una resistencia al frotamiento mejorada de las imágenes sobre el tejido. La composición acuosa comprende partículas de pigmento que contienen una resina de uretano obtenida haciendo reaccionar polioles de poliéster, polioles con un grupo iónico o un grupo no iónico y poliisocianato. Las tintas divulgadas en el documento JP2015163678A no comprenden un disolvente orgánico soluble en agua. A las tintas acuosas se les añaden disolventes orgánicos solubles en agua para mejorar su estabilidad de almacenamiento a baja temperatura y para evitar una mala calidad de eyección o el taponamiento total de las boquillas debido a la evaporación del agua presente en las boquillas inactivas que queden sin tapar. El tiempo de inactividad de las boquillas de inyección de tinta antes de que se reduzca la calidad de eyección de gotas se denomina 'tiempo de destapado', y debe ser lo más largo posible.

En el documento US2008/194757 se divulgan resinas de PU en composiciones de recubrimiento que contienen un grupo aniónico. Se divulgan dioles de poliéster aromáticos, pero no en combinación con un poliuretano que contiene un grupo aniónico y una unidad de óxido de polietileno.

- 5 En ningún documento se divulga el concepto de mejora de la resistencia a los disolventes orgánicos y de la resistencia al rayado en seco y en húmedo de imágenes impresas por inyección de tinta sobre sustratos porosos y no porosos aplicadas por chorro utilizando tintas de inyección acuosas y de, al mismo tiempo, obtención de un almacenamiento mejorado de la tinta.

10 **Resumen de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar una solución para los problemas descritos anteriormente. El objeto se ha conseguido incorporando una resina de poliuretano como definida en la reivindicación 1 en tintas de inyección acuosas.

- 15 Según otro aspecto, la presente invención incluye una composición de tinta de inyección acuosa según la reivindicación 8, en la que la resina de poliuretano está incluida como aglutinante.

- 20 Según otro aspecto, la presente invención incluye un procedimiento para imprimir imágenes mediante la tinta de inyección acuosa como definida en la reivindicación 8. Este procedimiento se define en la reivindicación 12.

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

25 **Descripción de realizaciones**

A. Resina de poliuretano

- 30 La resina de poliuretano de la presente invención se caracteriza por el hecho de que la resina tiene un grupo aniónico y un óxido de polialquilenos en una cadena lateral del cadena principal del uretano de poliéster. Tanto el grupo aniónico como el óxido de polialquilenos aumentan la dispersabilidad de la resina en agua. La cadena principal del uretano de poliéster se obtiene haciendo reaccionar un poliol de poliéster que contiene restos aromáticos con un poliisocianato, el poliol de poliéster se obtiene haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol, el ácido policarboxílico aromático se selecciona del grupo que consta de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Por tanto, la resina de poliuretano se obtiene haciendo reaccionar un poliol de poliéster, un 1,2-diol de poliéter o 1,3-diol de poliéter, un poliol que contiene un grupo aniónico seleccionado del grupo que consta de carboxilatos, sulfonatos, sulfato, fosfonatos y fosfatos y un poliisocianato.

- 40 El poliol de poliéster utilizado en la reacción de la invención se obtiene haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol y el ácido policarboxílico aromático se selecciona del grupo que consta de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico.

- 45 El poliol de poliéster es una resina formada por una reacción de esterificación o reacción de transesterificación entre al menos un componente de ácido policarboxílico aromático y al menos un componente de poliol, seleccionándose el ácido policarboxílico aromático del grupo que consta de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Entre los ejemplos específicos del ácido policarboxílico aromático se incluyen el ácido ftálico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Cuando sea necesario, también es posible utilizar un ácido monobásico como el ácido benzoico, el ácido crotonico o el ácido p-t-butilbenzoico, un ácido policarboxílico trivalente o de una valencia superior, como el anhídrido trimelítico, el ácido tricarbónico de metilciclohexeno o el anhídrido piromelítico, o similares, en combinación con el componente de ácido policarboxílico. Se prefiere que el poliéster se prepare utilizando ácidos dicarboxílicos, que dan lugar a cadenas poliméricas lineales, en particular, los copolímeros de ácido 1,4-tereftálico aportan un mejor rendimiento en cuanto a la estabilidad coloidal en un medio acuoso que copolímeros de anhídrido ftálico. Además de los ácidos tereftálicos, también es posible utilizar ácidos policarboxílicos sustituidos en posición para o linealmente sustituidos, como el ácido 2,6-naftalindicarboxílico o el ácido 1,5-naftalindicarboxílico, para obtener las propiedades deseadas.

- 55 El ácido carboxílico preferido es el ácido tereftálico y el ácido isoftálico. El contenido de ácidos aromáticos en la resina es igual o superior al 30% en moles y preferiblemente igual o superior al 50% en moles con respecto a la cantidad total de ácidos o anhídridos dicarboxílicos. Las tintas de inyección que comprenden resinas de poliuretano obtenidas haciendo reaccionar polioles de poliéster que contienen ácidos policarboxílicos aromáticos presentan una estabilidad coloidal mejorada y permiten obtener imágenes con una resistencia mejorada a los disolventes y una resistencia mejorada al rayado en seco y en húmedo. Los buenos resultados obtenidos con los ácidos tereftálicos y los ácidos isoftálicos tienen que ver probablemente con la obtención de una cierta cristalinidad de la resina de poliuretano o con la aportación de cadenas lineales amorfas, que contribuyen más a la obtención de las propiedades físicas deseadas, tales como la resistencia al rayado y la resistencia a los disolventes. Al introducir anhídrido ftálico o

ácido isoftálico en poliésteres basados en ácido tereftálico se reduce la cristalinidad o la distancia extremo a extremo de la cadena y se mejora la solubilidad en disolventes orgánicos. Para los polioles de poliéster basados en ácido tereftálico, se prefiere utilizar copolímeros de ácido tereftálico con ácido isoftálico o anhídrido ftálico que tienen, más preferiblemente, al menos un 20% en moles de unidades de ácido isoftálico o de anhídrido ftálico. Por el mismo motivo, los polioles de poliéster que comprenden sólo anhídrido ftálico son menos preferidos que los copolímeros que comprenden ácido tereftálico. Los polioles de poliéster basados sólo en anhídrido ftálico podrían ser muy solubles en el disolvente de polimerización para la preparación de la resina PU, pero una capa de tinta secada o un recubrimiento de tinta secado también presentará una menor resistencia a los disolventes. Por lo tanto, es preferible que el poliol de poliéster aromático contenga entre el 20% en moles y el 80% en moles de grupos tereftalato con respecto a la cantidad total de ácidos (o anhídridos) dicarboxílicos en el poliol de poliéster.

Son muy adecuados como polioles de poliéster que contienen unidades de éster tereftálico y unidades de éster isoftálico en una proporción de 1:1% en moles: Dynacoll 7150, suministrado por Evonik, Marl, Alemania, Vylon 220 de Toyobo, Osaka Japan y Elitel 1401, suministrados por Unitika Ltd Dusseldorf, Alemania.

Para obtener las propiedades deseadas del poliol de poliéster y utilizando un elevado contenido de ácido tereftálico, también es posible utilizar una mezcla de ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, para reducir la cristalinidad, es posible utilizar una mezcla de ácido tereftálico y ácido adipico. Por lo tanto, también es posible utilizar polioles de poliéster basados en una mezcla de ácidos policarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adipico, ácido succínico, ácido tricarboxílico de metilciclohexeno, ácido fumárico y ácido sebácico o anhídridos tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido maleico y anhídrido succínico.

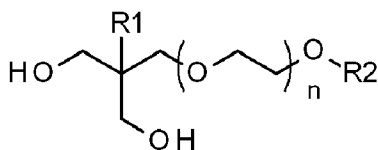
Los polioles de poliéster con un elevado contenido de ácido tereftálico podrían tener una mala solubilidad en el disolvente de preparación (p. ej. acetona) utilizado para la preparación de la resina PU o podrían tener un grado de cristalinidad demasiado elevado para obtener buenas propiedades de adhesión. Este es el caso, en particular, cuando sólo se utilizan dioles no ramificados para el poliol de poliéster, tales como 1,2-etilenglicol o 1,4-butanodiol. Cuando se utilizan polioles de poliéster basados en ácido tereftálico que tengan un contenido superior al 35% en moles de ácido tereftálico, preferiblemente se puede utilizar una mezcla de diferentes dioles no ramificados (p. ej. una mezcla de 1,2-etilenglicol y 1,4-butanodiol) o una mezcla de dioles no ramificados (p. ej. etilenglicol) con un diol ramificado (p. ej. neopentilglicol). Cuando se utilizan mezclas de diferentes dioles para el poliol de poliéster, sería posible utilizar elevados contenidos de ácido tereftálico, incluso hasta el 100% en moles con respecto al contenido total de diácido carboxílico.

Entre los ejemplos específicos del componente de poliol se incluyen los dioles tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol, el 1,5-pentanodiol, el 3-metil-1,5-pentanodiol, el 1,4-hexanodiol y el 1,6-hexanodiol, y polioles trivalentes o de una valencia superior como la glicerina, el trimetiloletano, el trimetilolpropano y el pentaeritritol. Para el componente de poliol, se utilizan principalmente los dioles mencionados anteriormente y, cuando sea necesario, también es posible utilizar polioles trivalentes o de una valencia superior, tales como la glicerina, el trimetiloletano, el trimetilolpropano y el pentaeritritol, en combinación con los dioles. También es posible utilizar los dioles aromáticos para aumentar el contenido de restos aromáticos en el poliol de poliéster. Algunos dioles aromáticos son el p-xilenglicol, el 1,5-naftalindimetanol, el 1,4-naftalindimetanol, el 4,4'-bis(hidroximetil)bifenilo, el tereftalato de bis(hidroxietilo), el tereftalato de bis(2-hidroxipropilo), un éster de 1,5-bis(2-hidroxietilo) del ácido 1,5-naftalindicarboxílico, el difenilmetano de 4,4-bis(hidroximetilo), el 2,2-bis(4-β-hidroxietoxifenil)propano (bisfenol A dietoxilado) y el bis[p-(2-hidroxietoxi)fenil]metano.

Preferiblemente, los dioles que tienen un Mw igual o inferior a 400 se utilizan junto con el poliol de poliéster. Estos polioles pueden utilizarse individualmente o como mezcla de dos o más tipos.

A.2. El 1,2-diol de poliéter o 1,3-diol de poliéter

El diol de poliéter utilizado en la presente invención se obtiene preferiblemente mediante polimerización por adición de un óxido de alquileo con al menos un compuesto que tiene dos o más átomos de hidrógeno activo. Entre los ejemplos de este compuesto se incluyen el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol, el trimetilenglicol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el glicerol, el trimetiloletano y el etilolpropano. Entre los ejemplos del óxido de alquileo se incluyen el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de estireno, la epíclorohidrina y el tetrahidrofurano. Los dioles de poliéter preferidos son compuestos según la Fórmula 1.



Fórmula 1

en la que R1 representa metilo o etilo, R2 representa H o un grupo alquilo C₁ a C₄ y n representa un número entero entre 5 y 50, más preferiblemente entre 10 y 40 y lo más preferiblemente entre 15 y 30.

El diol de poliéter que prefiere utilizarse en la presente invención es Ymer N120 o Tegomer D 3403, es decir, α-[2,2-bis(hidroximetil)butil]-ω-metoxi-poli(oxi-1,2-etanodilo). Estos dioles pueden prepararse a partir de oxetano de trimetilolpropano (TMPO). En el documento Fock, J., Möhring, V., Polyether-1,2- and -1,3-diols as macromonomers for the synthesis of graft copolymers, 1. Synthesis and characterization of the macromonomers. *Die Makromolekulare Chemie* **1990**, 191 (12), 3045-3057, se describe un procedimiento de síntesis.

Por lo general, también es posible utilizar otros 1,2- o 1,3-dioles de poliéter. A fin de obtener una buena estabilidad, el injerto de poliéter tiene preferiblemente una buena solubilidad en agua para obtener una buena estabilización estérica. En el caso del Ymer N120, el poliéter se compone únicamente de segmentos de óxido de etileno, pero también puede ser un copolímero de distintos óxidos de alquileo. Además, el grupo terminal en el presente diol de macromonomero es un grupo metoxi, pero este grupo terminal también puede ser otro grupo terminal, tal como un grupo terminal hidrófilo (tal como un grupo carboxílico, sulfato, etc.), a fin de obtener también una estabilización electroestérica. El contenido del diol de poliéter en la resina de poliuretano se encuentra, preferiblemente, entre el 30% en peso o menos, pero es superior al 1% en peso con respecto a la resina de poliuretano, más preferiblemente el contenido de diol de poliéter es igual o inferior al 15% en peso y superior al 2% en peso con respecto a la resina de poliuretano. Con un contenido del diol de poliéter inferior al 30% en peso, pero superior al 1% en peso con respecto a la resina de poliuretano, se consigue una mejora adicional de la resistencia al rayado y la resistencia a los disolventes de la imagen aplicada por chorro y secada con respecto al contenido de diol de poliéter fuera de este intervalo.

A partir del texto anterior resulta evidente que el grupo óxido de polialquileo está presente como grupo lateral del diol (preferiblemente, de 1,2-diol o de 1,3-diol), y, después de haber reaccionado con los otros polioles para formar la resina de la invención, los grupos óxido de polialquileo estarán presentes como cadenas laterales o como grupos laterales basados en óxido de polialquileo conectados a la cadena principal a través de enlaces covalentes.

A.3. Polioles que contienen un grupo aniónico

Los polioles que contienen un grupo aniónico son polioles que contienen un grupo aniónico seleccionado del grupo que consta de carboxilatos, sulfonatos, sulfato, fosfonatos y fosfatos. Preferiblemente, el grupo aniónico es un anión carboxilato y/o ácido carboxílico. La proporción anión carboxilato/ácido carboxílico depende del pH del medio en el que se dispersa la resina de poliuretano. Algunos ejemplos de los polioles que contienen ácido carboxílico son el ácido 2,2'-dimetilolpropanoico, el ácido 2,2'-dimetilolbutanoico, el ácido 2,2'-dimetilolbutírico, el ácido 2,2'-dimetilolvalérico y sus variantes dicarboxílicas. Entre ellos es preferido el ácido 2,2-dimetilolpropanoico. La presencia del grupo aniónico en la resina de poliuretano le confiere solubilidad en agua o dispersabilidad en agua. Para obtener resistencia al rayado en húmedo y resistencia a los disolventes, el contenido del grupo aniónico es preferiblemente igual o menor que un 2,0% en peso, más preferiblemente menor que un 1,5% en peso, pero mayor que un 0,03% en peso, con respecto a la resina de poliuretano. Con un contenido de grupo aniónico dentro de este intervalo entre el 0,03% en peso y el 2,0% en peso se consigue una mejora adicional de la resistencia al rayado y al frotamiento en húmedo de la imagen aplicada por chorro y secada con respecto al contenido de grupo aniónico fuera de este intervalo.

El amoníaco, la trietilamina, la morfolina, la monoetanolamina y la dietiletanolamina, el 2-amino-2-metil-1-propanol, NaOH, KOH y LiOH se pueden utilizar como compuesto básico para neutralizar el susodicho grupo aniónico.

A.4. Poliisocianatos

Entre los ejemplos específicos del compuesto de poliisocianato orgánico que se hace reaccionar con el polioli de poliéster se incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de lisina, diisocianato de hexametileno y diisocianato de trimetilhexano, diisocianatos alifáticos cíclicos tales como diisocianato de xileno hidrógeno, diisocianato de isofozona, metilciclohexano-2,4 (o 2,6)-diisocianato, 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato) y 1,3-(isocianatometil)ciclohexano, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolieno, diisocianato de xileno y diisocianato de difenilmetano, los propios poliisocianatos orgánicos, incluyendo los poliisocianatos trivalentes o de

una valencia superior, como triisocianato de lisina, aductos compuestos cada uno por tal poliisocianato orgánico con un alcohol polihídrico, una resina de poliéster de bajo peso molecular o hidrógeno, y polímeros ciclizados (por ejemplo, isocianurato), aductos de tipo biuret y similares, compuestos cada uno por varios compuestos de diisocianato mencionados anteriormente.

Desde del punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de tinta, es preferible que el compuesto de poliisocianato orgánico según la invención incluya al menos un compuesto seleccionado entre compuestos de poliisocianato no amarilleantes tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno y diisocianato de lisina, y es más preferible que el compuesto de poliisocianato orgánico incluya al menos diisocianato de isoforona.

Además, los compuestos de poliisocianato orgánicos pueden utilizarse individualmente o como mezclas de dos o más tipos.

A.5. Condiciones de reacción

En cuanto a las condiciones para la reacción entre el poliol de poliéster, el diol de poliéter, el poliol que contiene un grupo aniónico y el compuesto de poliisocianato orgánico, se pueden utilizar, sin ninguna limitación particular, las condiciones de reacción utilizadas convencionalmente.

Además del tereftalato con polioles de poliéster preferido, también puede utilizarse una mezcla de diferentes polioles poliméricos para ajustar las propiedades físicas, la adhesión, las prestaciones mecánicas etc. Algunos ejemplos son, p. ej., polioles de policarbonato, polioles de poliéter, polioles de poliácrlato, polioles de poliéster alifáticos, polioles de poliolefina u otros polioles poliméricos. Algunos ejemplos de polioles de policarbonato son, p. ej., Oxymer C112 y Oxymer M112 (disponibles en Perstorp), los polioles Kuraray C-2050, C-2090 y C-1090 (disponibles en Kuraray), Converge HMA-1 y Converge HMA-1 (disponibles en Novomer Inc.) y Duranol T6002, T6001, T5652, T5651, T5650J, T4672, T4671, T4692 y T4691 (disponibles en Asahi Kasei). Algunos polioles de poliéster alifáticos adicionales son, p. ej., grados amorfos o (semi)cristalinos regulares que están basados, p. ej., en adipatos de hexanodiol (p. ej. Dynacoll 7372 de Evonik), pero también polioles de poliéster basados en productos naturales tales como polioles de poliéster preparados utilizando ácidos diméricos o dioles diméricos (p. ej. el nombre comercial Priplast da Croda), como, por ejemplo, Priplast 3192 y Priplast 1838. La materia prima utilizada para preparar ciertos grados de Priplast, es decir dioles diméricos con el nombre comercial Pripol, también puede utilizarse como monómero en la síntesis de la resina PU para modificar las propiedades físicas y las propiedades adhesivas.

En la reacción entre el poliol de poliéster y el compuesto de poliisocianato orgánico, es posible utilizar, cuando sea necesario, un diol que tiene un Mw igual o inferior a 400. Algunos ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,4-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, y polioles trivalentes o de una valencia superior tales como glicerina, trimetiloletano, trimetiloopropano y pentaeritritol, siendo lo más preferido el 1,4-butanodiol.

En la síntesis de poliuretano se puede hacer reaccionar diferentes polioles de elevada masa molecular y dioles de bajo peso molecular, además de los dioles de poliéter utilizados para la estabilización de la dispersión de poliuretano. En el procedimiento utilizado se hacen reaccionar los polioles estabilizantes y el poliol de poliéster (Mw > 400 g/mol) con un exceso de isocianato. Esto permite obtener una buena conversión de la reacción. Dependiendo del peso molecular y de la composición del copolímero, el poliol de poliéster puede tener una mala solubilidad en el disolvente de reacción (p. ej. acetona). Además, el poliol con el grupo aniónico tiene una mala solubilidad en acetona. Después de reaccionar con un exceso de isocianato, el exceso se compensa a una fracción molar de NCO/OH mediante la adición de un diol de bajo peso molecular, lo que daría lugar a una resina de poliuretano con una cantidad muy pequeña de isocianato residual. En caso de que hubiera presente algo de isocianato residual, podrían formarse algunos enlaces de urea. Antes se han dado ejemplos de dioles adecuados.

Por lo tanto, en las condiciones de reacción utilizadas se puede distinguir una etapa de precondensación con una fracción NCO/OH > 1 y una etapa de extensión de cadena con una proporción NCO/OH = 1,0. En vez de utilizar un proceso de 2 etapas, es posible utilizar un proceso de 1 etapa o un proceso semicontinuo. En el proceso de 2 etapas, cuando se utiliza una gran fracción de NCO/OH, se añade más diol de baja masa molar (extendedor de cadena) y se reduce la proporción en peso del poliol de poliéster. Para obtener las propiedades deseadas, la cantidad de poliol de poliéster con respecto a los dioles de baja masa molar debería ser más elevada, es decir al menos un 50% en peso. Sorprendentemente, se descubrió que si en la etapa de precondensación se utilizaban fracciones de NCO/OH grandes, se obtenían dispersiones de poliuretano con una peor estabilidad coloidal debido a que las partículas eran más gruesas, lo que daba lugar a una tinta de inyección de tinta con peor filtrabilidad. La reacción en la etapa de precondensación con una mayor fracción de NCO/OH también dará lugar un mayor contenido de unidades de uretano, que pueden formar enlaces de hidrógeno. Si se mantienen constantes el tipo de poliol de poliéster y, también, el extensor de cadena, la reacción con una fracción de NCO/OH más cercana a NCO/OH = 1,0 da lugar a una mejor estabilidad coloidal y a unas mejores propiedades de filtración de la tinta de inyección formulada. Por consiguiente, cuando la fracción de NCO/OH y la cantidad de enlaces de uretano desempeñan un papel importante, también lo hacen el peso molecular del poliol de poliéster y del diol de baja masa

molar. En la mayor parte de los ejemplos, solo se utilizan un poliol de poliéster y un diol de baja masa molar. Cuando se emplean mezclas de dioles, el peso molecular promedio en número que afectará a la fracción de NCO/OH se puede calcular fácilmente.

Se descubrió que existía una correlación directa entre la filtrabilidad y la fracción de NCO/OH y, en consecuencia, la proporción en peso entre el poliol de poliéster y el diol de baja masa molar. Se encontró una correlación aún mejor cuando esta proporción en peso se corrigió en cuanto al peso molecular del poliol de poliéster y del diol de baja masa molar. A modo de ejemplo, la proporción de poliol corregida se calcula para 2 polioles de poliéster, que se hacen reaccionar con el diol de baja masa molar 1,4-butano diol. Primero se calcula la proporción en peso, que está definida por el peso de los monómeros pesados para la síntesis de poliuretano. La corrección en cuanto a la masa molar (promedio en número) de la proporción de poliol se calcula de la siguiente manera:

Proporción de poliol corregida = ((peso molecular promedio en número de dioles de baja masa molar) x (proporción en peso de poliol de poliéster/diol de baja masa molar)) / (peso molecular promedio en número de poliol polimérico).

En la fórmula para la proporción de poliol corregida, se tienen en cuenta todos los polioles poliméricos y dioles de baja masa molar excepto el diol de poliéster y el poliol que contiene el grupo aniónico.

El peso molecular promedio en número se calcula a partir del contenido de ión hidroxilo, es decir $(2 \times 1000) / ((\text{mg KOH/gramo})/56,11)$.

Entre los ejemplos del disolvente orgánico utilizado para la reacción entre el poliol de poliéster y el compuesto de poliisocianato orgánico se incluyen cetonas tales como acetona y metiletilcetona, éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, acetatos tales como acetato de etilo y acetato de butilo, nitrilos tales como acetonitrilo, y amidas tales como dimetil formamida, N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona. Estos pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más.

El uso de polioles de mayor peso molecular que el Ymer 120N dará lugar a una mayor separación de fases, lo que proporcionará una mejor dispersabilidad en agua. Sin embargo, a la hora de fabricar la resina de poliuretano, resulta más difícil disolver estos polioles en un disolvente orgánico, por ejemplo, la acetona. Esto se puede superar utilizando un codisolvente durante la reacción de policondensación. Se prefiere la 2-pirrolidona o la N-metilpirrolidona como codisolvente.

La composición de tinta de la invención contiene la resina de poliuretano como componente esencial. Por lo tanto, la resina de poliuretano se dispersa preferiblemente en agua para obtener una dispersión acuosa de la resina de poliuretano. Puede utilizarse cualquier tecnología de dispersión adecuada para la preparación de una dispersión acuosa.

Preferiblemente, la proporción en masa de la resina de poliuretano al colorante que se describirá más adelante se encuentra entre 2 y 5. Una proporción inferior a 2 resulta en una disminución de las propiedades físicas (resistencia al rayado en seco y en húmedo) y una proporción superior a 5 resulta en una disminución de las propiedades de aplicación por chorro.

B. Composición de tinta de inyección

La tinta de inyección según la presente invención contiene la resina de poliuretano como descrita en §A, agua y un disolvente orgánico soluble en agua. Más adelante se mencionan componentes adicionales. La tinta de inyección según la presente invención sin colorante también es adecuada como barniz o líquido de pretratamiento. Preferiblemente, el líquido de pretratamiento se utiliza sobre sustratos porosos. Cuando se utiliza como barniz o líquido de pretratamiento, en la formulación de la tinta de inyección se incorpora una proporción (%) en peso igual o menor que un 20% en peso de la resina de poliuretano de la invención. El barniz que contiene la resina de poliuretano de la invención aumenta el brillo y la resistencia al rayado de imágenes impresas. El líquido de pretratamiento también puede aplicarse sobre el sustrato mediante una técnica de recubrimiento, una técnica de pulverización y una técnica de aplicación por chorro por válvulas. Cuando se utilizan estas técnicas de aplicación para el líquido de pretratamiento, el contenido de la resina de poliuretano en el líquido es igual o inferior al 30% en peso.

B.1. Colorante

La tinta de inyección según la presente invención contiene preferiblemente un colorante. Preferiblemente, el colorante es un pigmento. Cualquier pigmento inorgánico u orgánico puede utilizarse como pigmento.

Como pigmento inorgánico se pueden utilizarse óxido de titanio, óxido de hierro, carbonato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, amarillo de bario, rojo de cadmio, amarillo de cromo y negro de carbón. En los párrafos [072-075] del documento WO2009/053302 se divulgan otros pigmentos inorgánicos adecuados.

Entre estos se prefiere utilizar el negro de carbón (Pigment Black 7). Entre los ejemplos de negro de carbón se incluyen los negros de carbón que están disponibles en Cabot Corporation bajo los nombres comerciales Regal, Black Pearls, Elftex, Monarch, Regal, Mogul y Vulcan (por ejemplo, Black Pearls 2000, 1400, 1300, 1100, 1000, 900, 880, 800, 700 y 570, Black Pearls L, Elftex 8, Monarch 1400, 1300, 1100, 1000, 900, 880, 800 y 700, Mogul L, Regal 330, 400 y 660, y Vulcan P), y SENSIJET BlackSDP100 (SENSIENT), SENSIJET BlackSDP1000 (SENSIENT) y SENSIJET BlackSDP2000 (SENSIENT).

Entre los ejemplos del pigmento orgánico se incluyen los pigmentos azoicos (incluyendo lacas azoicas, pigmentos azoicos insolubles, pigmentos azoicos condensados y pigmentos de quelato azoicos), pigmentos policíclicos (por ejemplo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno, pigmentos de perinona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de índigo, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de quinoftalona), quelatos de tinte (por ejemplo, quelatos del tipo de tinte básico y quelatos del tipo de tinte ácido), pigmentos nitro, pigmentos nitrosos y negro de anilina. Entre los ejemplos específicos se incluyen C.I. Pigment Yellow I, 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 35, 37, 42 (óxido de hierro amarillo), 53, 55, 74, 81, 83, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 117, 120, 128, 139, 150, 151, 155, 153, 180, 183, 185 y 213, C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 17, 36, 43 y 51, C.I. Pigment Red I, 2, 3, 5, 17, 22, 23, 31, 38, 48:2, 48:2 (Permanent Red 2B (Ca)), 48:3, 48:4, 49:1, 52:2, 53:1, 57:1 (Brilliant Carmine 6B), 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81, 83, 88, 101 (Rojo), 104, 105, 106, 108 (rojo de cadmio), 112, 114, 122 (magenta de quinacridona), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 209, 219 y 254, C.I. Pigment Violet I (laca de rodamina), 3, 5:1, 16, 19, 23 y 38, C.I. Pigment Blue I, 2, 15 (azul de ftalocianina), 15:1, 15:2, 15:3 (azul de ftalocianina), 16, 17:1, 56, 60 y 63, y C.I. Pigment Green I, 4, 7, 8, 10, 17, 18 y 36.

El procedimiento para dispersar el pigmento en la tinta incluye un procedimiento de dispersión en el que se utiliza un tensioactivo, un procedimiento de dispersión en el que se utiliza una resina dispersable, un procedimiento de dispersión en el que la superficie del pigmento se recubre con una resina y un procedimiento en el que a la superficie del pigmento se introduce un grupo funcional hidrófilo para proporcionar un pigmento autodispersable.

El procedimiento para dispersar el pigmento en la tinta también puede llevarse a cabo utilizando la resina de poliuretano de la invención como dispersante. Este procedimiento tiene la ventaja de que se consigue una mejor compatibilidad entre el pigmento de color y la resina en la tinte, lo que se traduce en una mejor estabilidad coloidal de la tinta de inyección.

Preferiblemente se utiliza en particular un pigmento autodispersable. El pigmento autodispersable que tiene un grupo funcional hidrófilo también puede contener un grupo funcional aniónico. Entre los ejemplos del grupo funcional aniónico se incluyen $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{HM}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{SO}_3\text{NM}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOM}$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PO}_3\text{HM}$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHM}$ y $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHM}$ y entre los ejemplos del contraión M se incluyen un ión de metal alcalino y un ión amonio cuaternario, pero es preferible un ión amonio cuaternario. Algunos ejemplos de pigmentos autodispersables adecuados son pigmentos autodispersables de Emerald y de Cabot: Cab-O-Jet 200 (K), Cab-O-Jet 250C, Cab-O-Jet 260M & 265 M y Cab-O-Jet 270 Y están iónicamente estabilizados, Cab-O-Jet 260 (M), Cab-O-Jet 450C, Cab-O-Jet 470Y, Cab-O-Jet 480V, Cab-O-Jet 400 (CB) y Cab-O-Jet 465 M; la mayor parte de ellos están modificados por un grupo sulfonato.

Entre los ejemplos del ión amonio cuaternario se incluyen un ión tetrametilamonio, un ión tetraetilamonio, un ión tetrapropilamonio, un ión tetrabutylamonio, un ión tetrapentilamonio, un ión benciltrimetilamonio, un ión benciltriethylamonio y un ión tetrahexilamonio. Entre ellos son preferibles un ión tetraetilamonio, un ión tetrabutylamonio y un ión benciltrimetilamonio y es particularmente preferible un ión tetrapentilamonio.

El pigmento autodispersable es preferiblemente un pigmento modificado que puede modificarse por un grupo carboxilato o sulfonato. Otros grupos posibles son un grupo ácido bisfosfónico o un grupo sal de ácido bisfosfónico o entrambos de ellos.

B.2. Disolvente orgánico soluble en agua

Además de agua como disolvente, la tinta de inyección de la invención también contiene un disolvente orgánico soluble en agua. Entre los ejemplos de los disolventes orgánicos solubles en agua se incluyen alcoholes polihídricos tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-hexanodiol y 2,5-hexanodiol, éteres alquílicos de alcohol polihídrico tales como éter dipropilenglicol-n-propílico, éter tripropilenglicolmetílico, éter tripropilenglicol-n-propílico, éter propilenglicolfenílico, éter trietilenglicolmetílico, éter trietilenglicolmetílico, éter trietilenglicoletilílico, éter dietilenglicol-n-hexílico y éter etilenglicolfenílico, y compuestos heterocíclicos nitrogenados tales como 2-pirrolidona y N-metilpirrolidona.

Entre otros disolventes orgánicos soluble en agua se incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, éter dipropilenglicolmonometílico, éter propilenglicol-n-butílico, éter propilenglicol-t-butílico, éter dietilenglicolmetílico, éter etilenglicol-n-propílico y éter etilenglicol-n-butílico.

El contenido del disolvente orgánico soluble en agua en la tinta de inyección acuosa es preferiblemente del 20% en masa o más y menos del 70% en masa. Si el contenido es inferior al 20% en masa, puede ser difícil obtener una inyección fiable debido a, por ejemplo, un desajuste de viscosidad entre la tinta y el cabezal. Si el contenido supera el 70% en masa, la tinta pierde su carácter acuoso más verde.

El disolvente orgánico soluble en agua es preferiblemente una mezcla de disolventes orgánicos que comprenden 3-metoxi-3-metil-1-butanol. Este disolvente orgánico aumenta la viscosidad de la tinta, lo que da lugar a una posible formulación de tinta con menos codisolvente. Dado que el 3-metoxi-3-metil-1-butanol es volátil, también se reduce el tiempo de secado de la tinta.

B.3. Humectante

La tinta de inyección de la invención puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de las boquillas en un cabezal de impresión por inyección de tinta gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta de inyección, particularmente el agua en el líquido de impresión por inyección de tinta. El humectante es un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición es superior al del agua.

Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. El glicerol o un derivado o isómero de 2-pirrolidona son humectantes preferidos.

Preferiblemente, el humectante se añade al líquido de impresión por inyección de tinta en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total del líquido de impresión por inyección de tinta.

B.4. Tensioactivo

Se puede añadir un tensioactivo en la tinta de la presente invención para garantizar la humectabilidad sobre el sustrato. La cantidad del tensioactivo se encuentra preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 5% en peso como componente activo en la tinta.

Si la cantidad añadida es inferior al 0,1% en masa, la humectabilidad sobre el sustrato no es suficiente y provoca una degradación de la calidad de imagen, y podría causar problemas de inyección. Si la cantidad supera el 5% en masa, la tinta espumará fácilmente y no se descargará. El tensioactivo que puede utilizarse no está limitado de ninguna manera particular, siempre que respete la limitación anterior.

Si bien se puede utilizar cualquiera de entre un tensioactivo anfótero, un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico, se emplean preferiblemente tensioactivos no iónicos tales como un éter polioxietilentalquilfenílico, un éster polioxietilentalquílico, una alquilamina de polioxietileno, una amida polioxietilentalquímica, un polímero de bloque de polioxietileno-propileno, un éster de ácido graso de sorbitano, un éster de ácido graso de polioxietilensorbitano y un aducto de óxido de etileno de alcohol de acetileno debido gracias a la relación entre la estabilidad de dispersión del material de color y la calidad de imagen. Además, dependiendo de la formulación se pueden utilizar un tensioactivo fluorado y un tensioactivo a base de silicio combinados (o por separado).

Algunos tensioactivos adecuados son tensioactivos a base de siloxano tales como Tego Twin 4000 de Evonik Industries, Tegowet 270 de Evonik industries, Hydropalat WE3220 de BASF, tensioactivos a base de silano tales como Silwet HS312 de Momentive y tensioactivos fluorados tales como Thetawet FS8150 de Neochem GMBH, Capstone FS3100 de Dupont, Tivida FL2500 de Merck y tensioactivos de la serie Dynol, Envirogem & Surfynol de Air Products.

C. Procedimiento de registro por inyección de tinta

El procedimiento de registro por inyección de tinta de la presente invención puede incluir al menos una etapa de calentamiento del sustrato y una etapa de aplicación por chorro. Cuando sea necesario, el procedimiento incluye además una etapa de calentamiento/secado y otras etapas seleccionadas adecuadamente.

La tinta de inyección de la presente invención es adecuada para la impresión sobre sustratos distintos, tanto porosos como no porosos. Entre los sustratos porosos se incluyen papel, cartón, cartoncillo estucado, cartón ondulado, cartón de embalaje, madera, cerámica, piedra, cuero y textil. Entre los sustratos no porosos se incluyen metal, cuero sintético, vidrio, polipropileno, policloruro de vinilo, PET, PMMA, policarbonato, poliamida, poliestireno o sus copolímeros. La etapa de calentamiento del sustrato es particularmente ventajosa cuando se utilizan sustratos no porosos en el procedimiento de registro por inyección de tinta de la invención.

En algunas instancias se puede aplicar un líquido de pretratamiento al sustrato antes de imprimir la tinta de inyección sobre el sustrato. Preferiblemente, los líquidos de pretratamiento se aplican sobre sustratos porosos.

La temperatura de calentamiento en la etapa del calentamiento del sustrato puede modificarse en función del tipo y de la cantidad del disolvente orgánico soluble en agua incluido en la tinta y de la temperatura mínima de formación de película de la resina de poliuretano añadida y puede además modificarse en función del tipo de sustrato que va a imprimirse. En particular, el calentamiento de sustratos no porosos se traduce en una calidad de imagen mejorada en combinación con elevadas velocidades de impresión. La temperatura de calentamiento se controla en general para que esté a 80 °C o menos para evitar la deformación del sustrato, pero preferiblemente se sube para que se encuentre en el rango de 40 °C a 80 °C.

La temperatura de calentamiento después de la impresión es preferiblemente alta en cuanto a las propiedades de secado y la temperatura de formación de película (para evitar que un desprendimiento durante el enrollado o el apilado después de la impresión), pero no es preferible una temperatura de calentamiento demasiado elevada porque el sustrato para la impresión puede resultar dañado y porque un cabezal de tinta también puede calentarse hasta una temperatura que esté fuera de su rango de trabajo óptimo.

Con respecto a tal uso de un aparato de calefacción, se pueden utilizar uno o más de entre los muchos equipos de calefacción conocidos. Algunos ejemplos son los equipos para el calentamiento por aire forzado, el calentamiento por radiación, tal como la radiación infrarroja, el calentamiento por conducción, el secado por altas frecuencias y el secado por microondas, que pueden utilizarse por separado o en combinaciones de dos o más. Preferiblemente, el calentamiento del sustrato se realiza poniendo en contacto el sustrato con una placa metálica calentada. El calentamiento por radiación empleando radiación infrarroja incluye la radiación SWIR (radiación infrarroja de onda corta, por sus siglas en inglés), la radiación NIR (radiación de infrarrojo cercano, por sus siglas en inglés) y la radiación CIR (radiación infrarroja de carbono, por sus siglas en inglés).

Si bien la tinta de la presente invención puede utilizarse para imprimir una imagen de alta calidad, el sustrato se calienta ventajosamente antes y/o durante la inyección de la tinta para formar una imagen que tenga una mayor calidad de imagen (p. ej., coalescencia), una gran resistencia al rayado y una gran adhesividad y para lograr grandes velocidades de impresión.

El paso de eyección de tinta es un paso de aplicación de un estímulo a la tinta que constituye la presente invención para permitir de esta manera eyectar la tinta para que forme una imagen. La unidad de eyección de tinta es una unidad para aplicar un estímulo a la tinta que constituye la presente invención para permitir de este modo eyectar la tinta para que forme una imagen. La unidad de eyección de tinta no está limitada de ninguna manera particular y puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del objeto. Ejemplos de la misma incluyen diversos cabezales de registro (cabezales de descarga de tinta), y en particular es preferible una que cuente con un cabezal con una pluralidad de filas de boquillas y un depósito secundario para alojar un líquido suministrado desde un depósito de almacenamiento de líquido para suministrar el líquido al cabezal.

El estímulo puede ser generado por una unidad generadora de estímulos. El estímulo no está limitado de ninguna manera particular y puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del objeto, y ejemplos del mismo incluyen calor (temperatura), presión, vibración y luz. Estos pueden emplearse por separado o en combinaciones de dos o más. Entre ellos son aptos el calor y la presión.

En la presente memoria, ejemplos de la unidad generadora de estímulos incluyen un aparato de calentamiento, un aparato de presurización, un elemento piezoeléctrico, un aparato generador de vibraciones, un oscilador de ondas ultrasónicas y una luz. Ejemplos específicos incluyen actuadores piezoeléctricos, tales como un elemento piezoeléctrico, un accionador térmico que utiliza una transición de fase del líquido debido a la ebullición de la película empleando un elemento de conversión electrotérmica, tal como una resistencia térmica, un actuador de aleación con memoria de forma que utiliza una transición de fase de metal debido al cambio de temperatura, y un accionador estático que utiliza una fuerza electrostática.

El modo de eyección de la tinta no está limitado de ninguna manera particular y es diferente en función del tipo de estímulo, y cuando el estímulo es "calor", entre los ejemplos del modo se incluye un método en el que la energía calorífica correspondiente a una señal de registro se aplica a la tinta en un cabezal de registro utilizando un cabezal térmico o un cabezal similar para permitir de esta manera que la tinta genere burbujas de aire, y la presión de las burbujas de aire permite que la tinta se descargue y se aplique por inyección en forma de gotitas desde un orificio de boquilla del cabezal de registro. Además, cuando el estímulo es "presión", entre los ejemplos del modo se incluye un método en el que se aplica una tensión a un elemento piezoeléctrico adherido a una posición denominada cámara de presión situada en un pasaje de tinta en un cabezal de registro para desviar el elemento piezoeléctrico y reducir el volumen de la cámara de presión, lo que hace que la tinta se descargue y aplique por inyección como gotas desde un orificio de boquilla del cabezal de registro.

Entre ellos, es preferible el método en el que se aplica una tensión a un elemento piezoeléctrico para permitir la eyección de la tinta a efectos de registro. Como no genera calor, un sistema piezoeléctrico es eficiente a la hora de

permitir la eyección de una tinta que contenga partículas de resina, y es un método eficaz que da lugar a una menor obstrucción de las boquillas.

En el método de registro por inyección de tinta de la presente invención, resulta preferible que después de la impresión se realicen adicionalmente un calentamiento y un secado.

EJEMPLOS

Métodos de medición

1. Viscosidad

La viscosidad de las tintas se midió a 32°C utilizando un "Robotic Viscometer Type VISCObot" de CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS.

2. Estabilidad

La estabilidad de tinta se evaluó numérica y visualmente. Cuando la viscosidad relativa de la tinta aumenta en más del 40% después de haber estado almacenada durante 2 semanas a 60°C, la tinta se considera inestable. Cuando la tinta se solidifica o cuando se puede observar una separación de fases, la tinta se considera inestable.

3. Resistencia al rayado

Se recubrió un sustrato de tipo Metamark MD5-100 con las formulaciones de tinta mediante un aplicador de barra automatizado utilizando un cabezal de barra espiral de 10 µm. La película se pudo seguir evaluando después de secarla a 60 °C en un horno. En el caso de la resistencia al rayado en seco, la película se rayó con un bolígrafo con punta de carburo de tungsteno, y la deslaminación de la tinta de la rayadura se evaluó según los criterios de la Tabla 1. En el caso de la resistencia al rayado en húmedo, el revestimiento seco se empapó de agua a temperatura ambiente. Transcurridos 10 minutos, las piezas se sacaron del agua y se colocaron en papel absorbente justo antes de rayarlas con un bolígrafo con punta de carburo de tungsteno. A continuación, la rayadura se frotó una vez con un sustrato de nitrilo, y el nivel de deslaminación se cuantificó según los criterios de la Tabla 2.

Tabla 1

Deslaminación por rayado en seco	Puntuación
No hay ningún rastro de o hay muy poco rastro de rayadura	1
Leve deslaminación de la rayadura / Sustrato levemente visible	2
Gran deslaminación de la rayadura / Sustrato claramente visible	3

Tabla 2

Deslaminación tras el rayado en húmedo	Puntuación
No hay ningún rastro de o hay muy poco rastro de rayadura	1
Leve deslaminación alrededor de la rayadura / Sustrato levemente visible	2
Gran deslaminación alrededor de la rayadura / Sustrato claramente visible	3

4. Resistencia a los disolventes

La aplicación y el secado de recubrimientos de formulaciones de tinta se llevaron a cabo tal y como se describe para el procedimiento para la medición de la resistencia al rayado. La resistencia a los disolventes se comprobó frotando la película secada con un bastoncillo empapado en isopropanol. El nivel de resistencia a los disolventes se cuantificó según los criterios en la Tabla 3.

Tabla 3

Nivel de ataque con disolvente	Puntuación
Ninguna o muy poca influencia en el aspecto de la película	1
Leve influencia en el aspecto de la película / Sustrato ligeramente	2

visible	
Gran influencia en el aspecto de la película / Sustrato muy visible	3

5. Filtrabilidad

- 5 La filtrabilidad se evaluó midiendo el tiempo necesario para filtrar 12 ml (denominado t₂) de tinta utilizando un filtro de tipo 1 µm Chromafil GF-100/15 de Macherey-Nagel.

6. Calidad de imagen

- 10 Se imprimieron imágenes de prueba mediante una impresora Mimaki JV400 LX. Los 8 cartuchos de tinta se rellenaron con las tintas de inyección de los ejemplos. Las imágenes se imprimieron unidireccionalmente en 16 pasadas con una resolución de 1200 x 1200 dpi sin ajuste de color y igualación de colores. La imagen impresa y secada se evaluó visualmente en cuanto a la presencia de coalescencia, principalmente en los colores secundarios Rojo, Verde y Azul. En la Tabla 4 se muestran los criterios de evaluación y las puntuaciones correspondientes.

15 **Tabla 4**

Calidad de imagen	Puntuación
No hay rastro o solo hay muy poco rastro de coalescencia visible	1
Cantidad limitada de coalescencia visible	2
Mucha coalescencia visible	3

20 **Materiales**

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

- 25
- **Acetona** es acetona p.a., suministrada por VWR International.
 - **Vylon 220** es un poliol de poliéster que contiene unidades de éster de ácido tereftálico y éster de ácido isoftálico, suministrado por Toyobo.
 - **Dynacoll 7150** es un poliol de poliéster que contiene unidades de éster de ácido tereftálico y éster de ácido isoftálico, suministrado por Evonik.
- 30
- **Dynacoll 3781** es un poliol de poliéster alifático basado en hexanodiol y ácido adípico, suministrado por Evonik.
 - **Ymer N120** es un poliéster de 1,3-diol, suministrado por Perstorp.
 - **Elitel XP1402** de Unitika Ltd, Dusseldorf, Alemania.
 - **DBTL** es laurato de dibutilestano (KEVER-KAT DBTL 162), suministrado por Brenntag.
 - **DMPA** es ácido dimetilolpropanoico, suministrado por Geo Chemicals.
- 35
- **IPDI** es un Vestanat IPDI, un isocianato suministrado por Evonik.
 - **BD** es 1,4-butanodiol, suministrado por Acros.
 - **Trietilamina** es trietilamina, suministrada por Acros.
 - **PU-x** es una dispersión acuosa de una resina de poliuretano.
- 40
- **COL-1** es una dispersión cian comercial, suministrada por DIAMOND DISPERSIONS LTD, disponible bajo el nombre comercial Diamond D75C.
 - **COL-2** es una dispersión magenta comercial, suministrada por Cabot Corporation, disponible bajo el nombre comercial Cab-O-Jet 465 M.
 - **COL-3** es una dispersión amarilla comercial, suministrada por DIAMOND DISPERSIONS LTD, disponible bajo el nombre comercial Diamond D75Y.
- 45
- **COL-4** es una dispersión negra comercial, suministrada por DIAMOND DISPERSIONS LTD, disponible bajo el nombre comercial Diamond 75K.
 - **COL-5** es una dispersión cian comercial, suministrada por Cabot Corporation, disponible bajo el nombre comercial Cab-O-Jet 450C.
 - **COL-6** es una dispersión amarilla comercial, suministrada por Cabot Corporation, disponible bajo el nombre comercial Cab-O-Jet 470 Y.
 - **COL-7** es una dispersión negra comercial, suministrada por Cabot Corporation, disponible bajo el nombre comercial Cab-O-Jet 300.
- 50
- **PYR** es 2-pirrolidona.
 - **HD** es 1,2-hexanodiol.
- 55
- **SURF-1** es Thetawet™ FS8150, un tensioactivo fluorado de NEOCHEM GMBH.

- **SURF-2** es Capstone FS3100, un tensioactivo de Dupont.
- **SURF-3** es Tego Twin 4000, un tensioactivo de Evonik Industries.
- **MMB** es 3-metoxi-3-metil-1-butanol.
- **TPM** es éter tripropilenglicolmetílico de Dow.
- 5 • **SUBST** es un sustrato a base de PVC con un espesor de 225 µm, también conocido bajo el nombre MetaMark MD5-100.
- **SUBST2** es un sustrato a base de PET, conocido bajo el nombre Synaps OM230 de Agfa.

Dispersiones de resina de poliuretano

PU-1

En un reactor encamisado de 12 litros equipado con un condensador espiral se añadieron 2400,81 g de Vylon 220 y 3323,1 g de acetona. El reactor se agitó durante aproximadamente una hora a temperatura ambiente hasta que se disolvió todo el poliol de poliéster. Se calentó Ymer N120 hasta 80 °C para que se volviese líquido. En un matraz de Erlenmeyer de 2 litros se añadieron 861,52 g de acetona y 352,41 g de Ymer N120. La mezcla se agitó utilizando un agitador magnético hasta que se obtuvo una solución homogénea. En un matraz de Erlenmeyer se prepararon 500 ml de la solución de catalizador pesando 23,17 g de DBTL y 208,55 g de acetona. Al poliol de poliéster disuelto se le añadieron 50,43 g de DMPA. Posteriormente, se añadió la solución de Ymer N120. El matraz de Erlenmeyer se purgó con 85,4 g de acetona. Se añadió la solución de catalizador y también se purgó con 85,4 g de acetona. La mezcla de reacción era ligeramente turbia a temperatura ambiente y se calentó hasta 55 °C. Tras calentarse y agitarse, la mezcla de reacción se aclaró. Una vez que se alcanzaron los 55 °C, se añadieron gota a gota 609,17 g de IPDI mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 120 minutos. La cantidad de isocianato añadido fue en exceso con respecto al contenido de ión hidroxilo ($\text{NCO}/\text{OH} = 1,53$). Tras reaccionar durante 120 minutos a 55 °C, se añadieron 85,58 g de BD. La mezcla de reacción se enfrió hasta 45 °C para evitar que se evaporara la acetona. A continuación, se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante la noche, durante 20 horas, a 44 °C para obtener una conversión total. Tras agitar durante 20 horas durante la noche, la mezcla de reacción se calentó hasta 55 °C y se agitó durante 30 minutos. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. La concentración se determinó tomando 1 g y secándolo durante 120 minutos a 70 °C. La concentración determinada fue del 43,82%.

La dispersión de la resina de poliuretano obtenida se preparó en un recipiente de acero inoxidable de 12 litros con un diámetro de 22,5 cm y utilizando un equipo Disperlux dotado de un agitador disolvedor con un diámetro de 12,5 cm. Al recipiente se le añadieron 4000 g de la solución de poliuretano en acetona. La solución se agitó lentamente a 930 rpm y luego se añadieron 19,4 g de trietilamina durante 5 minutos y se agitaron durante 30 minutos para neutralizar los grupos ácido carboxílico de las unidades de DMPA en el polímero. A continuación se añadieron 3236,2 g de agua durante 20 minutos. El agitador disolvedor se ajustó a 1965 rpm. Tras añadir un 30% del agua, se redujo la velocidad de rotación del agitador hasta 930 rpm. Tras añadir todo el agua, se continuó agitando la mezcla durante 5 minutos. La dispersión preparada en acetona/agua se añadió a un reactor Radleys encamisado de 12 litros calentado a una temperatura de camisa de 40°C y se agitó a 200 rpm. La acetona presente en la dispersión se eliminó por destilación a una presión de 60 mbar y a una temperatura de 36 °C. Tras enfriarse hasta temperatura ambiente, se determinó el contenido de sólidos tomando 1 g y secándolo a 130 °C durante 90 minutos. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,86% en peso. El pH medido fue de 7,90. El tamaño de partícula según una medición con un Zetasizer fue de 136 nm.

PU-2

En un matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml dotado de un condensador espiral y un agitador se añadieron 2,34 g de DMPA. El poliol de poliéster de elevada masa molar se disolvió un día antes en un matraz de Erlenmeyer añadiendo 201,86 g de acetona a 112,42 g de Vylon 220. Este matraz de Erlenmeyer se mantuvo a 45°C hasta que se obtuvo una solución clara. En esta reacción no se utilizó Ymer N120. La mezcla de poliol de poliéster disuelto se enfrió hasta temperatura ambiente y a continuación se añadió al polvo de DMPA presente en el matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml. Se diluyeron 1,07 g de DBTL en 9,67 g de acetona y también se añadieron a la mezcla de poliol. A continuación, el reactor se calentó hasta 54 °C durante 35 minutos, lo que permitió que el DMPA se disolviese. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos. Para este experimento se utilizaron 43,41 g de IPDI. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo ($\text{NCO}/\text{OH} = 1,53$). La reacción se dejó transcurrir durante 2 horas a 54 °C. A continuación se añadió un extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato, es decir 6,10 g de BD ($\text{NCO}/\text{OH} = 1$). La mezcla de reacción se enfrió hasta 44 °C para evitar que se evaporara la acetona. A continuación, se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante la noche durante 20 horas a 44 °C para obtener la conversión total. Luego se añadieron 1,74 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico y se calentó la mezcla de reacción hasta 52°C durante 30 minutos. Una vez que se alcanzaron los 52°C, se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, se preparó la dispersión acuosa de la resina de poliuretano obtenida utilizando un equipo Disperlux, añadiendo agua durante una mezcla de alto cizallamiento. Para el paso de dispersión, se metieron 353,57 g de la solución neutralizada en un recipiente de acero inoxidable. Con agitación a 900 rpm, se añadieron 289,67 g de agua durante 20 minutos utilizando un agitador disolvedor con un diámetro de 9 cm. La acetona en la dispersión obtenida se evaporó en un evaporador rotativo. Para evitar la formación de espuma, la evaporación se inició a un nivel de vacío inferior. La evaporación se detuvo cuando empezó a evaporarse agua a una presión de 60 mbar y un baño de calentamiento de 40 °C. La concentración se corrigió en función del peso añadiendo agua hasta el 35%. Una vez recogido el producto en un matraz y habiéndolo dejado reposar durante algún tiempo, se observó que el producto no era estable y se coagulaba mucho. Por lo tanto, el producto no podía utilizarse para realizar formulaciones de tinta.

PU-3

Para la síntesis del uretano de poliéster se utilizó un matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml dotado de un condensador espiral y un agitador. Para esta reacción no se utilizó DMPA. El poliol de poliéster de elevada masa molar se disolvió un día antes en un matraz de Erlenmeyer añadiendo 201,86 g de acetona a 117,40 g de Vylon 220. Este matraz de Erlenmeyer se mantuvo a 45 °C hasta que se obtuvo una solución clara. Se calentaron 17,23 g de Ymer N120 hasta 80 °C para que se volvieran líquidos y se añadieron a la solución de poliol. A continuación, la mezcla de polioles (Ymer + poliol de poliéster) se enfrió hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de polioles se añadió al matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml. Se diluyeron 1,07 g de DBTL en 9,67 g de acetona y también se añadieron a la mezcla de polioles. A continuación, el reactor se calentó hasta 54 °C durante 35 minutos. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos. Para este experimento se utilizaron 23,54 g de IPDI. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. La reacción se dejó transcurrir durante 2 horas a 54 °C. A continuación se añadieron 3,31 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$). La mezcla de reacción se enfrió hasta 44 °C para evitar que se evaporara la acetona. A continuación, se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante la noche durante 20 horas a 44 °C para obtener la conversión total. No se añadió trietilamina ya que no se utilizó DMPA.

Posteriormente, se preparó la dispersión acuosa de la resina de poliuretano obtenida de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 337,24 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 272,13 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó secando 1 g de solución sobre un plato de aluminio a 130 °C durante 120 minutos. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,88% en peso. El pH fue de 6,57. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 176 nm.

PU-4

En un matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml dotado de un condensador espiral y un agitador se añadieron 2,34 g de DMPA. El poliol de poliéster de elevada masa molar se disolvió un día antes en un matraz de Erlenmeyer añadiendo 201,45 g de acetona a 51,67 g de Vylon 220. Este matraz de Erlenmeyer se mantuvo a 45°C hasta que se obtuvo una solución clara. Se calentaron 67,80 g de Ymer N120 hasta 80°C para que se volvieran líquidos y a continuación se añadieron caldas a la solución de poliol. Después, la mezcla de polioles (Ymer + poliol de poliéster) se enfrió hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de polioles se añadió al polvo de DMPA presente en el matraz de fondo redondo con tres bocas de 500 ml. Se diluyeron 1,07 g de DBTL en 9,67 g de acetona y también se añadieron a la mezcla de polioles. A continuación, el reactor se calentó hasta 54°C durante 35 minutos, lo que permitió que el DMPA se disolviera. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 60 minutos. Para este experimento se utilizaron 25,89 g de IPDI. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. La reacción se dejó transcurrir durante 2 horas a 54 °C. A continuación se añadieron 5,11 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$). La mezcla de reacción se enfrió hasta 44 °C para evitar que se evaporara la acetona. A continuación, se dejó reaccionar la mezcla de reacción durante la noche durante 20 horas a 44 °C para obtener la conversión total. A continuación se añadieron 1,74 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico y se calentó la mezcla de reacción hasta 52°C durante 30 minutos. Una vez que se alcanzaron los 52°C, se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 339,54 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 277,39 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,92% en peso. El pH medido fue de 7,32. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer muestra una distribución bimodal: 34 nm (81,6%) y 330 nm (14,3%).

PU-5

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-5 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 14,38 g de DMPA, 79,67 g de Vylon 220 y 11,69 g de Ymer N120. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de

compensación de presión durante 30 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 7,36 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 10,85 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 358,56 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 303,79 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,18% en peso. El pH medido fue de 7,79. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer muestra una distribución bimodal: 25 nm (95,4%) y 4652 nm (4,6%).

PU-6

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-6 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 2,34 g de DMPA, 120,63 g de Vylon 220, 8,25 g de Ymer N120 y 26,96 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 3,79 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,75 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 349,31 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 284,07 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 34,83% en peso. El pH medido fue de 7,90. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 245 nm.

PU-7

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-7 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 2,34 g de DMPA, 125,38 g de Vylon 220, 4,14 g de Ymer N120 y 26,31 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 3,79 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,76 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 346,51 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 281,72 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 37,77% en peso. El pH medido fue de 7,79. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer muestra una distribución bimodal: 488 nm (94%) y 94 nm (6%).

PU-8

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-8 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 2,34 g de DMPA, 116,37 g de Dynacoll 7381 en vez de Vylon 220, 17,08 g de Ymer N120 y 22,38 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 3,14 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,75 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 340,74 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 276,5 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,11% en peso. El pH medido fue de 7,62. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 104 nm.

PU-9

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-9 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 2,34 g de DMPA, 113,3 g de Dynacoll 7150 en vez de Vylon 220 y 16,63 g de Ymer N120. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 3,64 g de BD como

extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,76 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 347,0 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 281,95 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,87% en peso. El pH medido fue de 7,82. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 131 nm.

PU-10

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-10 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 125,48 g de Elitel XP1402, 18,42 g de Ymer N120 y 11,93 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,05$. Se utilizaron 0,23 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,76 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 338,02 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 271,53 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 35,53% en peso. El pH medido fue de 7,63. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 118 nm.

PU-11

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-11 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 121,07 g de Elitel XP1402, 17,77 g de Ymer N120 y 16,99 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 1,53$. Se utilizaron 1,46 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,74 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 334,92 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 271,07 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 36,76% en peso. El pH medido fue de 7,40. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 130 nm.

PU-12

La resina de poliuretano que se preparará para la dispersión acuosa PU-12 se obtiene de la misma manera como se describe para PU-4, pero utilizando 111,55 g de Elitel XP1402, 16,37 g de Ymer N120 y 27,91 g de IPDI. A continuación se añadió gota a gota el isocianato mediante un embudo de adición dotado de un brazo de compensación de presión durante 20 minutos en vez de 60 minutos. La cantidad de isocianato añadida fue en exceso con respecto a la cantidad de ión hidroxilo, es decir $\text{NCO/OH} = 2,56$. Se utilizaron 7,05 g de BD como extendedor de cadena para compensar el exceso de isocianato ($\text{NCO/OH} = 1$) y se utilizaron 1,75 g de trietilamina para neutralizar los grupos ácido carboxílico.

Posteriormente, se preparó la dispersión obtenida de la resina de poliuretano de la misma manera como se describe para PU-2, pero utilizando 343,90 g de la mezcla de reacción que contiene la resina de poliuretano obtenida y 282,76 g de agua. El contenido exacto de sólidos se determinó de la misma manera como se describe para PU-3. El contenido de sólidos obtenido fue del 34,91% en peso. El pH medido fue de 5,82. El tamaño de partícula medido con un Zetasizer fue de 138 nm.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la necesidad de tener una resina de poliuretano obtenida haciendo reaccionar un poliálcool de poliéster, un diol de poliéter y un poliálcool que contiene un grupo aniónico para garantizar una estabilidad de tinta suficiente y, al mismo tiempo, unas excelentes propiedades físicas de la tinta secada sobre un sustrato de vinilo (SUBST). La presencia durante la reacción de un diol de poliéter y de un poliálcool que contiene un grupo aniónico conlleva que estos compuestos están incorporados en la resina PU.

Preparación de tintes de inyección cian

En la Tabla 5 se muestran el contenido de grupo aniónico y el contenido del diol de poliéter en la resina de poliuretano. Se incorporan ambos compuestos para garantizar la estabilización de las resinas en la tinta de inyección, más en particular en las tintas cian. Las dispersiones de resina de poliuretano PU-1 a PU-7 están basadas en resinas de poliuretano obtenidas utilizando el mismo poliol de poliéster Vylon 220. PU-9 está basada en un poliol que tiene una masa molar más elevada (Dynacoll 7150). PU 1, PU-4 a PU-7 y PU-9 son resinas PU obtenidas haciendo reaccionar un poliol de poliéster obtenido haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol con un diol de poliéter, un poliol que contiene un grupo aniónico y un poliisocianato.

Tabla 5

Resina PU	INV/ COMP	Contenido del grupo aniónico (COO ⁻) (% en peso)	Contenido del diol de poliéter (% en peso)
PU-1	INV	0,47	10,07
PU-2	COMP	0,47	0
PU-3	COMP	0	10,67
PU-4	INV	0,47	40,52
PU-5	INV	2,85	7,06
PU-6	INV	0,47	5,09
PU-7	INV	0,48	2,56
PU-8	COMP	0,48	10,28
PU-9	INV	0,48	10,59

Se prepararon ocho tintas de inyección cian mezclando los compuestos mencionados en la Tabla 6 y utilizando las dispersiones de resina PU PU-1 a PU-7 y PU-9 de la Tabla 5. Todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección. La cantidad de las dispersiones de resina PU se escogió de tal manera que se obtuviera un contenido del 12,0% en peso de la resina PU sólida.

Tabla 6

Compuesto	Contenido en % en peso
Resina PU	12,0
SURF-1	0,8
PYR	20,0
HD	20,0
COL-1	20,0
Agua	para obtener 100%

Evaluación y resultados

Se evaluaron tintas con distintas composiciones de resina PU para ver su estabilidad, y los recubrimientos obtenidos secando estas tintas se evaluaron para ver su resistencia al rayado y a su resistencia a los disolventes. En la Tabla 7 puede verse que las tintas de inyección cian C-1 a C-7 y C-9 que contienen resinas PU obtenidas haciendo reaccionar un poliol de poliéster, un diol de poliéter y un poliol que contiene un grupo aniónico (y que, por tanto, tienen estabilización estérica y estabilización eléctrica) según la invención fueron capaces de proporcionar tintas estables que dieron lugar a una resistencia al rayado y una resistencia a los disolventes excelentes, mientras que un exceso de diol de poliéter del 30% en peso o un exceso del grupo aniónico del 2,0% en peso se tradujo en una película con una menor resistencia al rayado y/o una mala resistencia a los disolventes tras el secado. La ausencia de un diol de poliéter o de un poliol que contiene un grupo aniónico en la reacción del poliol de poliéster y del poliisocianato tuvo como resultado una tinta inestable.

Tabla 7

Tinta de inyección cian	Dispersión de resina PU	Resistencia al rayado en seco	Resistencia al rayado en húmedo	Resistencia a los disolventes	Estabilidad de tinta
C-1	PU-1	1	1	1	OK
C-2	PU-2	-	-	-	Dispersión de PU inestable
C-3	PU-3	-	-	-	Inestable
C-4	PU-4	3	3	3	OK
C-5	PU-5	1	3	2	OK
C-6	PU-6	1	1	1	OK
C-7	PU-7	1	1	1	OK
C-9	PU-9	1	1	1	OK

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la necesidad de tener un resto aromático en la resina obtenida utilizando un poliol de poliéster obtenido haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol en la preparación de la resina PU para obtener las propiedades deseadas de una tinta secada sobre un sustrato de PVC (SUBST).

Preparación de tintas de inyección cian

La tinta de inyección cian C-8 se preparó según la Tabla 6 utilizando los mismos compuestos que para la tinta C-1 (véase Ejemplo 1), pero utilizando PU-8 como la dispersión de resina PU. PU-8 es una dispersión de una resina de poliuretano basada en el poliol de poliéster Dynacoll 7381 que tiene una cadena principal alifática y un número de hidroxilo de 33,4 mg de KOH/g, mientras que la PU-9 tiene una cadena principal aromática y un número de hidroxilo de 38-45 mg de KOH/g.

Evaluación y resultados

Las tintas de inyección cian C-8 y C-9 se evaluaron en cuanto a la estabilidad de tinta, la resistencia al rayado y la resistencia a los disolventes. De la Tabla 8 resulta evidente que la ausencia de un resto aromático en la resina de poliuretano de PU-8 resulta en una mala resistencia al rayado y una menor resistencia a los disolventes de la tinta secada C-8 en comparación con una tinta que contiene la dispersión PU-9 de una resina de poliuretano que tiene un resto aromático (C-9). Además, la tinta C-8 adoleció de problemas de estabilidad y se volvió sólida poco después de la preparación de la tinta. Afortunadamente, pudo realizarse el recubrimiento con esta tinta antes de la solidificación con el fin de evaluar las propiedades de la tinta secada. La tinta de inyección cian C-9 presentó una buena estabilidad.

Tabla 8

Tinta de inyección cian	Dispersión de resina PU	Resistencia al rayado en seco	Resistencia al rayado en húmedo	Resistencia a los disolventes	Estabilidad de tinta
C-8	PU-8	3	2	3	Estable sólo durante la preparación y el recubrimiento
C-9	PU-9	1	1	1	OK

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la influencia positiva de la sustitución parcial de pirrolidona como disolvente orgánico soluble en agua en la tinta de inyección por 3-metoxi-3-metil-1-butanol.

Preparación de tintas de inyección cian

Las tintas C-10 & C-11 se prepararon según las fórmulas en la Tabla 9 que ambas están basadas en PU-9 (véase Ejemplo 1), siendo la única diferencia su contenido de pirrolidona y 3-metoxi-3-metil-1-butanol. La cantidad de la dispersión de la resina PU se escogió de manera que se obtuviera un contenido del 12,0% en peso de la resina PU en la tinta.

Tabla 9

	C-10	C-11
Compuesto	Contenido en % en peso	Contenido en % en peso
Resina PU-9	12,0	12,0
SURF-1	0.8	0.8
PYR	30.0	0
HD	10.0	10.0
MMB	0	30.0
COL-1	20.0	20.0
Agua	para obtener 100%	para obtener 100%

Evaluación y resultados

Las tintas de inyección cian C-10 y C-11 tuvieron unas resistencias a los disolventes y al rayado similares. La sustitución parcial de la pirrolidona por el 3-metoxi-3-metil-1-butanol no influye en la estabilidad de la tinta, pero aumenta la viscosidad, tal y como puede verse en la Tabla 10. Esto permite formular una tinta de inyección con más agua y una menor cantidad de codisolventes, lo que reduce el impacto ambiental de la tinta.

Tabla 10

Tinta de inyección cian	Dispersión PU	Estabilidad de tinta	Viscosidad (mPa.s)
C-10	PU-9	OK	7,0
C-11	PU-9	OK	9,3

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra cómo el calentamiento durante la impresión con una tinta que contiene una dispersión PU PU-1 presenta una ventaja adicional para la calidad de imagen. En la Tabla 11 se muestran las temperaturas del ajuste del calentador y del ajuste del calentador durante la impresión. El precalentamiento del sustrato se sitúa en una zona aguas arriba de la zona de impresión de la impresora y el calentamiento durante la impresión del sustrato ocurre en la zona de impresión (la zona de calentamiento por debajo del cabezal de impresión por inyección de tinta)

Tabla 11

Ajustes del calentador	Ajuste de temperatura de la zona de precalentamiento (°C)	Ajuste de temperatura de la zona de calentamiento por debajo del cabezal de impresión por inyección de tinta (°C)	Ajuste de temperatura de la zona de secado
Ajuste 1	30	30	40
Ajuste 2	45	55	55

Preparación de tintas de inyección

Se formuló un conjunto de 4 tintas de color que comprende una tinta cian (C-12), una tinta magenta (M-1), una tinta amarilla (Y-1) y una tinta negra (K-1) según la Tabla 12. La cantidad de la dispersión de resina PU se escogió de manera que se obtuviera un contenido del 12,0% en peso de la resina PU en la tinta.

Tabla 12

ES 2 912 151 T5

	C-12	M-1	Y-1	K-1
Compuesto	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)
Resina PU-1	12,0	12,0	12,0	12,0
SURF-1	0,8	0,8	0,8	0,8
PYR	23,0	23,0	23,0	23,0
HD	7,0	7,0	7,0	7,0
TPM	10,0	10,0	10,0	10,0
COL-1	20,0			
COL-2		23,3		
COL-3			20,0	
COL-4				20,0
Agua	para obtener 100%	para obtener 100%	para obtener 100%	para obtener 100%

Evaluación y resultados

El conjunto de 4 tintas de color (tintas C-12, M-1, Y-1 y K-1) de la Tabla 12 se imprimió sobre SUBST utilizando los ajustes de calentador y los ajustes de secador mostrados en la Tabla 11. En la Tabla 13 se muestran los resultados de evaluación de la calidad de imagen de las imágenes de prueba impresas. Todas las tintas demostraron ser estables. El calentamiento del sustrato antes de y durante el proceso de impresión mejora drásticamente la calidad de imagen, tal y como se puede ver en la Tabla 13, y no afecta a las resistencias al rayado y a los disolventes de las impresión.

Tabla 13

Ajuste del calentador	Calidad de imagen
Ajuste 1	3
Ajuste 2	1

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el uso de la tinta de inyección basada en resina PU para el registro por inyección de tinta sobre sustratos no porosos distintos.

Preparación de tintas de inyección

Se formuló un conjunto de 4 tintas de color (estables) que contiene una tinta cian (C-13), una tinta magenta (M-2), una tinta amarilla (Y-2) y una tinta negra (K-2), según la Tabla 14. La cantidad de las dispersiones de resina PU se escogió de manera que se obtuviera un contenido del 12,0% en peso de la resina PU en la tinta.

Tabla 14

	C-13	M-2	Y-2	K-2
Compuesto	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)	Contenido (% en peso)
Resina PU-1	12,0	12,0	12,0	12,0
SURF-2	0,6	0,6	0,6	0,6
SURF-3	0,2	0,2	0,2	0,2
PYR	20,0	20,0	20,0	20,0
HD	20,0	20,0	20,0	20,0

COL-5	20,0			
COL-2		23,3		
COL-6			20,0	
COL-7				20,0
Agua	para obtener 100%	para obtener 100%	para obtener 100%	para obtener 100%

Evaluación y resultados

El conjunto de 4 tintas de color estables de la Tabla 14 se imprimió sobre un sustrato de PVC (SUBST) y un sustrato de PET (SUBST2) utilizando el ajuste 2 para los calentadores de la impresora. Ambas imágenes impresas tuvieron resistencias al rayado y a los disolventes muy buenas, con una puntuación de 1.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra cómo la proporción poliol de poliéster/diol en las resinas de poliuretano de la invención influye en la filtrabilidad de la tinta que contiene estas resinas. El peso molecular promedio en número calculado para Elitel XP1402 es de 8015,7 g/mol con respecto al contenido de OH de 14 mg KOH/g). Las proporciones de poliol corregidas para las resinas de poliuretano PU-10, PU-11, PU-12 que tienen una proporción de NCO/OH ratio de, respectivamente, 1,05, 1,53 y 2,65 están basadas en el cálculo como se describe en la descripción indicada en la Tabla 15.

Preparación de tintas de inyección cian

Las tintas cian C-14, C-15 y C-16 se prepararon según la formulación en la Tabla 6 utilizando dispersiones de resina de poliuretano con PU-10, PU-11, PU-12, como se muestra en la Tabla 15.

Evaluación y resultados

En la Tabla 15 se muestra la filtrabilidad, medida como el tiempo necesario para filtrar t2 de las tintas cian C-14, C-15 y C-16. Por la Tabla 15 resulta evidente que una proporción de poliol corregida superior a un valor 0,2 influye positivamente en la filtrabilidad de la tinta de inyección.

Tabla 15

Tinta	Dispersión de resina PU	Proporción NCO/OH	Proporción de poliol corregida	t2 (s)
C-14	PU-10	1,05	6,36	93 s
C-15	PU-11	1,53	0,59	85 s
C-16	PU-12	2,65	0,19	> 300 s

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra cómo la proporción de resina/pigmento en la tinta influye en la resistencia al rayado (en húmedo) y en la resistencia a los disolventes de una tinta secada sobre un sustrato de vinilo (SUBST).

Preparación de tintas de inyección cian

Las tintas cian C-17, C-18 y C-19 se prepararon según la formulación de la Tabla 16 utilizando la dispersión de resina de poliuretano con PU-9.

Tabla 16

	Tinta C-17	Tinta C-18	Tinta C-19
Compuesto	Contenido (%) en peso)	Contenido (%) en peso)	Contenido (%) en peso)
Resina PU-9	12,0	8,0	4,0

SURF-2	0,6	0,6	0,6
SURF-3	0,2	0,2	0,2
PYR	20,0	20,0	20,0
HD	20,0	20,0	20,0
COL-5	20,0	20,0	20,0

Evaluación y resultados

- 5 Las tintas de inyección cian estables C-17, C-18 y C-19 se evaluaron en cuanto a su resistencia al rayado en seco y en húmedo y a su resistencia a los disolventes. En la Tabla 17 puede verse que una proporción resina/pigmento (tinta C-19) inferior a 2,0 reduce la resistencia al rayado en seco y en húmedo así como la resistencia a los disolventes. Con proporciones resina/pigmento superiores a 5,0, el tiempo de destapado se reduce drásticamente.

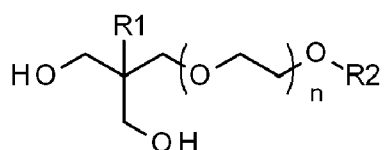
Tabla 17

10

Tinta de inyección cian	Proporción resina/pigmento	Resistencia al rayado en seco	Resistencia al rayado en húmedo	Resistencia a los disolventes
C-17	4,0	1	1	1
C-18	2,7	1	1	1
C-19	1,3	2	3	2

REIVINDICACIONES

1. Resina de poliuretano que tiene un grupo aniónico y un óxido de polialquileno en una cadena lateral de la resina, en la que la resina de poliuretano puede obtenerse haciendo reaccionar un poliol de poliéster, un 1,2-diol de poliéter o 1,3-diol de poliéter, un poliol que contiene un grupo aniónico seleccionado del grupo que consta de carboxilatos, sulfonatos, sulfato, fosfonatos y fosfatos y un poliisocianato, y en la que el poliol de poliéster se obtiene haciendo reaccionar un ácido policarboxílico aromático y un poliol, seleccionándose el ácido policarboxílico aromático del grupo que consta de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico.
2. Resina de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el 1,3-diol de poliéter es un compuesto según la Fórmula 1



- en la que R1 representa metilo o etilo, R2 representa H o un grupo alquilo C₁ a C₄ y n representa un número entero entre 5 y 50, más preferiblemente entre 10 y 40 y lo más preferiblemente entre 15 y 30.
3. Resina de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el 1,3-diol de poliéter es α -[2,2-bis(hidroximetil)butil]- ω -metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiilo).
4. Resina de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido del 1,2-diol de poliéter o 1,3-diol de poliéter es igual o menor que un 30% en peso y mayor que un 1% en peso con respecto a la resina de poliuretano.
5. Resina de poliuretano según la reivindicación 4, en la que el contenido del 1,2-diol de poliéter o 1,3-diol de poliéter es igual o menor que un 15% en peso y mayor que un 2% en peso con respecto a la resina de poliuretano.
6. Resina de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido del grupo aniónico es igual o menor que un 2,0% en peso y mayor que un 0,03% en peso con respecto a la resina de poliuretano.
7. Resina de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo aniónico es un anión carboxilato y/o ácido carboxílico.
8. Tinta de inyección que comprende agua, un disolvente orgánico soluble en agua y la resina de poliuretano como definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Tinta de inyección según la reivindicación 8, en la que la tinta comprende un colorante.
10. Tinta de inyección según la reivindicación 9, en la que el colorante es un pigmento.
11. Tinta de inyección según las reivindicaciones 8 a 10, en la que el disolvente orgánico soluble en agua es una mezcla que comprende 3-metoxi-3-metil-1-butanol.
12. Procedimiento de registro por inyección de tinta que comprende las etapas de:
 - (i) proporcionar un sustrato, y
 - (ii) calentar el sustrato hasta una temperatura igual a 80°C o menos antes de y/o durante la aplicación por chorro, y
 - (iii) aplicar por chorro sobre el sustrato una tinta de inyección como definida en las reivindicaciones 8 a 11, y
 - (iv) aplicar una etapa de calentamiento/secado.