



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 424**

51 Int. Cl.:  
**B41M 5/00** (2006.01)  
**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02799367 .4**  
86 Fecha de presentación : **20.09.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1437227**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2004**

54 Título: **Procedimiento de impresión con chorro de tinta, dispositivo de impresión, juego de tinta/medio de impresión, material de impresión.**

30 Prioridad: **20.09.2001 JP 2001-286306**  
**20.09.2001 JP 2001-286279**  
**18.01.2002 JP 2002-10468**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

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

72 Inventor/es: **Morohoshi, Naoya;**  
**Koyano, Masayuki;**  
**Gotoh, Akihiko y**  
**Nagai, Kiyofumi**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

**ES 2 298 424 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de impresión con chorro de tinta, dispositivo de impresión, juego de tinta/medio de impresión, material de impresión.

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de grabación por inyección de tinta, a un aparato de grabación, a un juego de soportes de tinta (soporte de grabación) y a una grabación que usa una tinta que contiene, en lugar de un pigmento convencional, una emulsión de polímero que contiene partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua. Más específicamente, se refiere a un procedimiento de grabación por inyección de tinta, a un aparato de grabación, a un juego de soporte de tinta (soporte de grabación) y a una grabación que puede producir una imagen de alta calidad con buen tono de color, absorbe satisfactoriamente tinta, se fija satisfactoriamente, produce una imagen con firmeza destacada como resistencia al agua y resistencia a la luz e implementa grabación por inyección de tinta excelente en estabilidad en almacenamiento y estabilidad de descarga sin obstrucción del cabezal en impresión.

**Técnica anterior**

Las impresoras de inyección de tinta son poco ruidosas y presentan bajos costes operativos y, por ello, se han empleado ampliamente. Se han puesto ahora en el mercado impresoras en color que pueden imprimir no sólo soportes de grabación dedicados para inyección de tinta sino también papel corriente. Sin embargo, estas impresoras no pueden satisfacer significativamente todos los requisitos normalmente en reproducibilidad de color, durabilidad, resistencia a la luz y propiedad de secado de imágenes, corrimiento de caracteres (expansión de la tinta), corrimiento del límite de color (corrimiento del color), capacidad de impresión por las dos caras del soporte (capacidad de impresión por las dos caras) y estabilidad de descarga. La tinta que se usará se selecciona según las propiedades precedentes en función de la finalidad. En particular, las impresoras que implementan impresión de alta velocidad en papel corriente no pueden satisfacer significativamente todos estos requisitos, y se ha realizado una diversidad de propuestas sobre tintas y soportes de grabación, respectivamente. Por ejemplo, las Solicitudes de Patentes Japonesas en abiertas a consulta por el público (JP-A) nº 09-157.559 y nº 09-132.740 desvelan cada una el uso de una tinta de pigmento que tiene mayor resistencia a la luz que una tinta de tinte. Los documentos JP-A nº 55-5.183 y nº 56-148.585 desvelan cada uno una capa receptora que comprende un pigmento inorgánico poroso dispuesto en un sustrato de un soporte de grabación para la finalidad de mejorar la absorción de tinta.

Una tinta de pigmento está generalmente dispersa aniónicamente. Observando esto, se ha propuesto un procedimiento de composición de un componente catiónico en la capa de recepción de tinta para agregar, con ello, la tinta para fijar una imagen según el sistema anterior. En relación con esto, debe usarse una gran cantidad de un componente catiónico para fijar un tinte en una tinta de tinte. En contraste, una tinta de pigmento se agregará excesivamente y se distribuirá de manera no uniforme en la superficie, conduciendo así a una densidad de grabación reducida, cuando dicho componente catiónico se usa en exceso. La tinta de pigmento es, por ello, a menudo incapaz de producir una excelente grabación en soportes de grabación convencionales para tintas de tintes. Un pigmento tiene un peso molecular mucho más alto que un tinte y requiere un mecanismo de fijación de imagen como control de corrimiento aparentemente diferente del de un tinte que tiene un peso molecular bajo. En un procedimiento de grabación por inyección de tinta que usa una tinta de pigmento, se descarga una gotita de la tinta a una capa receptora para formar una imagen, como en una tinta de tinte. En dicho sistema de grabación por inyección de tinta, la calidad de impresión se ve afectada principalmente por la diferencia en la absorbencia de tinta. En una grabación que usa una tinta de tinte, la absorbencia de tinta aumenta pero la densidad de impresión disminuye significativamente con una cantidad creciente de la tinta de tinte para formar una capa superficial en un papel de grabación, ya que el componente de pigmento es absorbido en el interior del soporte de grabación. Por el contrario, cuando la cantidad de una tinta de pigmento se reduce para permitir que el componente de pigmento permanezca en la superficie, el corrimiento empeora, el disolvente de la tinta no es absorbido suficientemente por la capa receptora y las partículas de pigmento se mueven con el disolvente. Así, las partículas de pigmento se distribuyen de manera no uniforme en la superficie de la capa receptora, queda al descubierto un fondo blanco de la capa receptora desde la parte impresa y, a menudo, la densidad de impresión disminuye. Estas dos técnicas requieren diferentes propiedades en cuestiones de grabación, y se ha realizado una variedad de propuestas.

En referencia a las tintas, las tintas para su uso en grabación por inyección de tinta generalmente comprenden principalmente agua y comprenden además un colorante y un agente humectante como glicerol para prevenir la obstrucción. Los tintes se usan como colorantes por su excelente revelado y estabilidad de color. Sin embargo, las imágenes producidas usando dichas tintas de tintes tienen resistencia a la luz y resistencia al agua insuficientes. La resistencia al agua se mejora en cierta medida usando soportes de grabación dedicados de inyección de tinta mejorados que tienen una capa de absorción de tinta pero sigue siendo insuficiente en papel corriente.

Como una posible solución a estos problemas, se han desarrollado tintas de pigmentos que usan un pigmento como pigmento orgánico o negro de carbón como colorante en lugar de un tinte. Dicho pigmento es insoluble en agua y se usa como una tinta acuosa preparada mezclando y dispersando el pigmento y un agente dispersante en agua para dispersar así de manera estable los componentes en agua. El uso de un pigmento puede mejorar la resistencia al agua y resistencia a la luz pero no satisface todas las demás propiedades simultáneamente, como en el caso anterior. En particular, la tinta de pigmento no puede producir significativamente una imagen con alta densidad y alto desarrollo de

color cuando la tinta se imprime normalmente en papel corriente a alta velocidad, o no satisface suficientemente los requisitos de corrimiento de caracteres, corrimiento del límite de color e capacidad de impresión por las dos caras.

5 En grabación por inyección de tinta, una tinta debe descargarse de manera estable como gotitas desde boquillas  
finas de un cabezal de grabación por inyección de tinta y no debe no secarse y solidificarse en orificios del cabe-  
zal de grabación por inyección de tinta. Sin embargo, cuando la tinta que contiene el agente dispersante se usa en  
grabación por inyección de tinta, se carga una resina u otro componente que constituye el agente dispersante en los  
orificios y no puede disolverse de nuevo, conduciendo así a obstrucción o fallo de descarga de la tinta. Después de un  
largo tiempo improductivo de impresión, las boquillas y otras partes pueden a menudo obstruirse y la tinta con una  
10 viscosidad aumentada se deposita en mecanismos de mantenimiento como tapas de boquillas o tubos de aspiración  
para deteriorar así las funciones de los mismos. Cuando la impresión se sostiene temporalmente o se sostiene en una  
boquilla correspondiente a un blanco en un documento o imagen, la dirección de eyección de las gotitas de tinta se ve  
perturbada y, por ello, a menudo se producen fallos de impresión (fallos en descarga intermitente).

15 Una tinta de pigmento acuoso que contiene un agente dispersante es generalmente viscosa, con lo que muestra alta  
resistencia en una vía hacia la punta de una boquilla y se descarga de manera inestable, siendo así incapaz de producir  
una grabación sin problemas.

20 Para resolver estos problemas, el documento JP-A n° 2000-212.486 desvela una tinta y un juego de la misma, que  
comprende un pigmento, un agente dispersante soluble en agua, un agente de penetración específico y un derivado de  
éter alquílico de alcohol polihídrico, en el que los tipos y concentraciones del pigmento y la resina que constituyen el  
agente dispersante se especifican en combinación.

25 La tinta desvelada en la presente memoria descriptiva es muy altamente penetrable, y así puede secarse suficien-  
temente y descargarse de manera estable incluso en impresión de alta velocidad, pero muestra inferior densidad de  
imagen y reproducibilidad de color en papel corriente con respecto a una tinta de tinte. El corrimiento de caracteres,  
el corrimiento del límite de color y la capacidad de impresión por las dos caras se mejoran en comparación con las  
imágenes formadas por técnicas convencionales de grabación por inyección de tinta pero son inferiores a las imágenes  
grabadas normalmente por electrofotografía usadas generalmente en el mercado en impresión en papel corriente.

30 Como una posible solución para mejorar la durabilidad de imagen, se ha propuesto una tinta que contiene una  
dispersión de resina que contiene colorante. La dispersión comprende una resina insoluble en agua pero dispersable  
que incluye un colorante. Sin embargo, esta tinta no produce una imagen con una densidad suficiente cuando se usa  
negro de carbón como colorante, y muestra inferior densidad de imagen y reproducibilidad de color en papel corriente  
35 con respecto a una tinta de tinte cuando se usa pigmento orgánico de color como el colorante en una formulación de  
tinta convencional. Además, un juego de tintas que comprende la dispersión de resina que contiene colorantes como  
la tinta negra y tintas de color muestra algún corrimiento del límite de color entre los colores negro y amarillo.

40 Se conocen tintas de pigmentos autodispersables que pueden dispersarse de manera estable sin usar un agente  
dispersante como otra técnica de dispersión. Como tintas de pigmento negro, se han desarrollado “negros de carbón  
autodispersables” capaces de dispersarse de manera estable sin usar un agente dispersante, según se desvela en los  
documentos JP-A n° 05-186.704, n° 08-3.498 y n° 10-140.064. Estos negros de carbón autodispersantes tienen cada  
uno un grupo hidrófilo introducido en la superficie de carbono. Se han desarrollado pigmentos de color para su uso en  
45 tintas de pigmentos de color capaces de dispersarse de manera estable sin usar un agente dispersante, según se desvela  
en el documento JP-A n° 2000-513.396. Estos pigmentos de color se modifican con un modificador de superficie que  
contiene un grupo iónico o grupo ionizable.

50 El uso en combinación de estas tintas de pigmentos autodispersables, sin embargo, conduce a una imagen en color  
con baja saturación de color en soportes de grabación y baja resistencia al rayado en papel satinado y otros soportes de  
grabación dedicados. Cuando se añade una emulsión de resina para mejorar la resistencia al rayado, la tinta se dispersa  
con menos estabilidad y, por tanto, se descarga con menos estabilidad.

55 El documento JP-A n° 10-140.064 mencionado anteriormente también desvela un juego de tintas de una tinta negra  
y tintas de color, en el que la tinta negra contiene un negro de carbón autodispersable y cada una de las tintas de color  
contiene un colorante que tiene una polaridad opuesta al colorante de la tinta negra.

60 El documento JP-A n° 2000-191.972 desvela un juego de tintas que tiene resistencia mejorada al corrimiento y que  
comprende una tinta de negro de carbón autodispersable y tintas de color, cada una de las cuales contiene iones con  
polaridad opuesta a la de los iones de la tinta de negro de carbón autodispersable. Las impresiones producidas usando  
estos juegos de tintas muestran corrimiento del límite de color mejorado pero son todavía insuficientes en propiedades  
distintas del corrimiento del límite de color.

65 Se han realizado también mejoras de la capacidad de impresión de soportes de grabación en soportes de graba-  
ción dedicados de inyección de tinta de tipo papel estucado que comprende un sustrato y una capa de recubrimiento  
dispuesta en el sustrato.

Por ejemplo, los documentos n° 57-82.085 y n° 57-135.190 desvelan cada uno hojas de grabación por inyección de  
tinta que contienen un pigmento plástico y se han sometido a calentamiento y calandrado como en el documento JP-

## ES 2 298 424 T3

A n° 06-79.967. Estas publicaciones describen que la hoja de grabación por inyección de tinta que usa un pigmento plástico tiene absorbencia de tinta y brillo satisfactorios pero muestra reproducibilidad de color y densidad de color reducidas y no consigue así producir imágenes nítidas, ya que la hoja debe contener una gran cantidad de vacíos entre partículas del pigmento plástico para mantener su absorbencia de tinta y, por ello, el pigmento plástico tiene un alto índice de refracción. También describen que, cuando la hoja de grabación por inyección de tinta se somete a calandrado o supercalandrado para impartirle brillo, los vacíos en la capa de recubrimiento disminuyen al aumentar el brillo, induciendo así una lenta absorción de la tinta e inundación de tinta debido a insuficiente absorbencia, y que la hoja absorbe tinta más lentamente en menor cantidad que una capa de absorción de tinta que comprende partículas de pigmento finas como sílice.

Como tinta capa receptora que absorbe rápidamente tintas sin corrimiento, estas publicaciones describen una capa que comprende un aglutinante y un pigmento inorgánico como partículas de sílice o partículas de alúmina dispersas en el aglutinante. Un material de grabación por inyección de tinta que tiene esta capa como capa de recepción de tinta se refiere como material de grabación de tipo absorción de vacíos o absorción de poros. En este material, la tinta entra en los vacíos entre las partículas de pigmento inorgánico que ocupan el 90% aproximadamente de la capa para producir una impresión. La capa de las partículas de sílice o partículas de alúmina es a menudo de color blanco o blanco opaco como fondo.

Pueden encontrarse ejemplos de soportes de grabación por inyección de tinta que tienen una capa de recepción de tinta que comprende principalmente una resina soluble en agua en el documento JP-A n° 11-342.669 como un soporte de grabación por inyección de tinta que contiene hidroxipropilmetilcelulosa y que tiene una capa de recepción de tinta que contiene un homopolímero de N-vinilpirrolidona o un copolímero de N-vinilpirrolidona y otro monómero polimerizable; el documento JP-A n° 2000-108.508 como una hoja de grabación por inyección de tinta que comprende un derivado de celulosa soluble en agua que contiene metoxi y resina catiónica soluble en agua; y el documento JP-A n° 10-329.405 como una hoja de grabación por inyección de tinta que contiene una resina de polímero hidrófila y un tensioactivo aniónico específico que contiene flúor.

Ciertas hojas de grabación por inyección de tinta que tienen una capa de recepción de tinta que comprende principalmente un pigmento inorgánico y aglutinante pueden encontrarse en el documento JP-A n° 10-119.417 como una hoja de grabación por inyección de tinta que comprende una hoja de sustrato, una capa de permeación de tinta que comprende principalmente una carga inorgánica y una capa de hinchamiento de tinta que comprende principalmente una resina soluble en agua, ambas dispuestas en la hoja de sustrato; y el documento JP-A n° 10-329.417 como una grabación por inyección de tinta película que comprende (A) una capa de recepción de tinta que contiene una resina soluble en agua, un agente de rugosidad de superficie y un agente reticulante, y (B) una capa que contiene un agente de control en forma de puntos, en la que se usan al menos dos sílices sintéticas que tienen diferente absorción de aceite como agente de rugosidad de superficie, y las cantidades de estos agentes de rugosidad de superficie están controladas para fijar así el número de lavado convencional de la capa de grabación en 20 a 100 y el tiempo de fijación de tinta en 5 minutos o menos.

El documento JP-A n° 11-99.739 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que tiene una primera capa de recepción de tinta y una segunda capa de recepción de tinta dispuesta sobre la primera capa de recepción de tinta, en la que la primera capa de recepción de tinta actúa para recibir y absorber una tinta que la segunda capa de recepción de tinta no absorbe completamente, y contiene un componente de resina que se disuelve en o se hincha por la composición de recubrimiento para la segunda capa de recepción de tinta, y el contenido del pigmento en la segunda capa de recepción de tinta es mayor que el de la primera capa de recepción de tinta.

El documento JP-A n° 11-245.502 describe un agente de recubrimiento para inyección de tinta que contiene del 15% en peso al 90% en peso de un poliuretano que absorbe agua y, además, del 10% en peso al 80% en peso de una mezcla de sílice sobre la base de contenido sólido del agente de recubrimiento total, en el que la mezcla de sílice comprende del 10% en peso al 30% en peso de una sílice que tiene un diámetro medio de partícula de 6 a 9  $\mu\text{m}$ , del 15% en peso al 40% en peso de una sílice que dispersa la luz que tiene un diámetro medio de partícula de 10 a 15  $\mu\text{m}$ , y del 15% en peso al 40% en peso de una sílice porosa que tiene un diámetro medio de partícula de 10 a 22  $\mu\text{m}$ . El documento JP-A n° 11-291.619 describe una película de grabación por inyección de tinta que tiene una capa adhesiva y una capa de recepción de tinta dispuestas secuencialmente, en el que la capa adhesiva contiene principalmente (A) un aglutinante, (B) un adyuvante formador de película y (C) un agente reticulante, y la capa de recepción de tinta contiene principalmente el mismo aglutinante que el componente (A), (D) agente de rugosidad de superficie, el mismo agente reticulante que el componente (C), y (E) un catalizador, en el que la proporción de pesos entre el aglutinante y el agente de rugosidad de superficie en la capa de recepción de tinta es de 2:3 a 1:3.

El documento JP-A n° 11-301.093 describe un material de grabación por inyección de tinta que tiene una capa de recepción de tinta y una capa de permeación de disolvente de tinta dispuesta en la capa de recepción de tinta, de manera que la capa de permeación de disolvente de tinta permite que pase un disolvente a través pero no permite que pase un pigmento. El documento JP-A n° 2000-1.043 describe un material de grabación para tinta acuosa, formado a partir de una composición de resina que comprende un polivinilacetato, un policondensado de urea-glioxal-acrilamida y/o un compuesto epoxídico, y partículas finas. El documento JP-A n° 2000-79.752 describe un soporte de grabación por inyección de tinta que contiene normalmente una sílice sintética y una resina catiónica que tiene una intensidad catiónica de 1,5 mEq/g o más y 6 mEq/g o menos. Los documentos JP-A n° 2000-79.752 y n° 2000-79.754 describen cada uno una hoja de grabación borrable parcialmente que tiene una capa de recepción de tinta que soporta un patrón

## ES 2 298 424 T3

de impresión de inyección de tinta formado por una tinta de pigmento que es incompatible con la capa de recepción de tinta.

5 El documento JP-A n° 2000-127.610 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que comprende partículas porosas de almidón y una resina aglutinante, con esas partículas porosas de almidón que contienen partículas orgánicas o inorgánicas finas integradas en sus poros. El documento JP-A n° 2000-141.876 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que comprende principalmente una resina de polivinilacetato y que contiene una resina de polivinilpirrolidona, un policondensado de urea-glioxal-acrilamida y/o un compuesto epoxídico, y partículas finas. El documento JP-A n° 2000-190.622 describe un material de grabación por inyección de tinta que tiene una capa de recepción de tinta que contiene un pigmento inorgánico, una resina insoluble en agua y una sal metálica que tiene una valencia iónica de 2 o más. El documento JP-A n° 2000-238.420 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que tiene una capa de grabación, en la que la capa de grabación contiene principalmente una sílice sintética que tiene un diámetro medio de partícula de 3 a 15  $\mu\text{m}$  como un pigmento y un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de saponificación del 96% en moles o más como aglutinante, en el que el aglutinante está contenido en una cantidad de 10 a 50 partes en peso sobre 100 partes en peso del pigmento, y la capa de grabación contiene además de 1 a 40 partes en peso de un polímero de sal de amonio cuaternario sobre 100 partes en peso del pigmento, y de 20 a 100 partes en peso de un agente de curado sobre 100 partes en peso del aglutinante.

20 El documento JP-A n° 2000-247.014 describe un material de grabación para tinta acuosa, que comprende principalmente una resina de polivinilacetato preparada tratando un poli(alcohol vinílico) con un aldehído aromático en un acetato y comprende además una resina acrílica soluble en agua, un compuesto epoxídico soluble en agua y partículas finas de al menos uno seleccionado entre ácido silícico, sílice, caolín, arcilla, alúmina, carbonato de calcio, zeolita, óxido de titanio, talco y polímeros esféricos. El documento JP-A n° 2000-318.298 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que tiene una uniformidad de 5 seg o más y 40 seg o menos y que comprende una película de resina, una capa inferior que contiene una sílice sintética amorfa y una resina insoluble en agua, y una capa superior que contiene una sílice sintética amorfa, una resina insoluble en agua y un poli(alcohol vinílico) modificado con silanol.

30 En relación con una capa receptora que contiene óxido de aluminio, el documento JP-A n° 06-79.967 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que comprende un sustrato y una capa de recepción de tinta que tiene una o más capas de una alúmina hidratada, en el que la capa de recepción de tinta y la región grabada con imagen después de recibir la tinta tienen un brillo especular de 60 grados del 25% o más y del 20% o más, respectivamente. La alúmina hidratada es una alúmina de alto peso molecular, denominada generalmente sol de alúmina, tiene permeabilidad de tinta satisfactoria, tiene una alta carga positiva y es, por tanto, adecuada como fijación de imagen de un tinte en la tinta. El sol de alúmina de la presente memoria descriptiva comprende partículas preferentemente en la forma de pseudoboehmita y boehmita y más preferentemente en la forma de fibra. Sin embargo, el documento JP-A n° 11-198.520 menciona que un material de grabación por inyección de tinta que usa dicho sol de alúmina de boehmita tiene muy alto brillo superficial pero tiene un bajo volumen de poro, por lo que absorbe menos cantidad de la tinta y debe formarse como una capa gruesa, según se describe normalmente en el documento JP-A n° 05-24.335. Según se describe anteriormente, los requisitos preferidos de soportes de grabación varían dependiendo de los tipos de tinta y/o condiciones de grabación y no son siempre constantes.

45 El documento JP-A n° 2000-37.945 describe una hoja de grabación por inyección de tinta que tiene una capa de recepción de tinta que comprende dos tipos de partículas finas de óxido de aluminio unidas por acción de un aglutinante, en la que las dos partículas finas de óxido de aluminio tienen diferentes diámetros de partícula, y contiene principalmente un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que tiene un grado de polimerización de 1.000 o más y un grado de saponificación del 80% en moles al 95% en moles. El documento JP-A n° 11-198.520 mencionado anteriormente describe un material de grabación por inyección de tinta como un laminado de una capa de óxido de aluminio  $\gamma$  o  $\delta$  y otra capa que contiene un polímero soluble en agua o hinchable en agua. Estas hojas de grabación, sin embargo, no satisfacen la idoneidad de inyección de tinta en cuanto a propiedades de absorbencia de tinta, densidad de imagen, rebordes y fijación de imagen (resistencia al rayado) en grabación por inyección de tinta que usa una "tinta que contiene una emulsión de polímero que comprende partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua" que se parece pero es distinto de las tintas de pigmentos regulares convencionales.

55 Se conocen algunos soportes para su uso en grabación por inyección de tinta, que comprenden un sustrato como papel corriente o un papel estucado dedicado para inyección de tinta, y una capa de recepción de tinta dispuesta en el sustrato y que comprende un pigmento como sílice amorfa y un aglutinante soluble en agua como un poli(alcohol vinílico). Como sustrato para dichos soportes, se usa convencionalmente papel, y el sustrato de papel desempeña una función como una capa para absorber el disolvente de tinta. Con una demanda creciente en la calidad de imagen similar a la de las fotografías de haluro de plata y una demanda creciente para proporcionar textura saturada de la superficie de los soportes, se usa como sustrato un papel estucado de resina no absorbible similar al papel fotográfico de haluro de plata. La absorbencia de tinta y la uniformidad superficial de una capa de recepción de tinta se hace, por tanto, importante. Se han realizado mejoras para incorporar una sílice preparada por el procedimiento de fase gaseosa o partículas finas de alúmina en una capa de recepción de tinta para aumentar así la uniformidad superficial y la porosidad de la capa de recepción de tinta.

65 Por ejemplo, el documento JP-A n° 06-79.967 desvela un papel satinado muy brillante que tiene una capa de recepción de tinta que contiene una alúmina hidratada como la capa más externa. Sin embargo, este papel muestra una gran cantidad de agrietamiento en la capa más externa e induce a la tinta a correrse en impresión o al sustrato a absorber

el disolvente en la tinta, produciendo rizados y arrugas. El documento JP-A n° 2000-351.267 desvela un soporte de grabación y un procedimiento que tiene una absorbencia satisfactoria para una tinta de pigmento y buenas propiedades de fijación de imagen para el fin de aumentar no sólo la calidad inicial de la imagen sino también la firmeza de la imagen con respecto a las fotografías de haluro de plata. Sin embargo, cuando se aplica esta técnica a una tinta de pigmento que no contiene polímero en un agente dispersante, como un pigmento autodispersable o un pigmento de dispersión de tensioactivo, induce un menor brillo de las imágenes que la superficie del soporte o a propiedades de insuficiente fijación de imagen como resistencia al rayado. Por tanto se han demandado mejoras.

### Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de grabación por inyección de tinta, un aparato de grabación, un juego de soporte de tintas (soporte de grabación) y una grabación que puedan resolver estos problemas convencionales. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de grabación por inyección de tinta, un aparato de grabación, un juego de soporte de tintas (soporte de grabación) y una grabación, que exhiben estabilidad de descarga y estabilidad en almacenamiento satisfactorias y pueden producir (1) un buen tono de color, (2) una alta densidad de imagen, (3) una imagen grabada nítidamente sin borrosidad o corrimiento en periferias de caracteres e imagen, (4) menos corrimiento en la frontera entre diferentes colores (corrimiento del color), (5) una imagen con menos irregularidad, y (6) una imagen con buena firmeza como resistencia al agua, resistencia a la luz y resistencia al rayado.

En las circunstancias de la técnica relacionada, un objeto más de la presente invención es proporcionar un juego de soporte de tintas que incluye una tinta de pigmento de color y un soporte dedicado para grabación por inyección de tinta, y proporcionar un procedimiento de grabación adecuado que usa la tinta y el soporte. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un juego de soporte de tintas y un procedimiento de grabación de imágenes que pueden producir una imagen brillante y nítida imagen que tiene propiedades satisfactorias de fijación física de imagen como resistencia al rayado y que tiene excelente firmeza como resistencia al agua y resistencia a la luz.

### Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 es una vista en alzado esquemática de una configuración de un aparato de grabación en serie por inyección de tinta que tiene un cartucho de tinta que acoge un líquido de grabación según la presente invención;

la fig. 2 es una vista en perspectiva externa de un cartucho de tinta antes de colocarlo en el aparato de grabación de la presente invención;

la fig. 3 es una vista en alzado en sección del cartucho de tinta de la presente invención; y

la fig. 4 es una vista en perspectiva externa de una unidad de grabación integrada con un cabezal de grabación según la presente invención.

### Mejor modo de realizar la invención

Después de investigaciones intensivas para alcanzar los objetos anteriores, los autores de la presente invención han encontrado que los objetos anteriores son difíciles de conseguir mediante el mero uso de la "tinta mejorada que contiene una emulsión de polímero que comprende partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua" en solitario. También han encontrado que los objetos anteriores pueden conseguirse aplicando una tinta según información de grabación a la superficie de una capa porosa de un soporte de grabación específico que contiene una o más capas porosas que contienen partículas inorgánicas dispuestas en un sustrato, conteniendo la tinta una emulsión de polímero que comprende partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua en una concentración relativamente alta y tienen una viscosidad relativamente alta viscosidad pero una tensión superficial relativamente baja. En particular, la configuración anterior puede producir una imagen uniforme que tiene buena absorbencia de la tinta que contiene una emulsión de polímero y que tiene resistencia al rayado mejorada. La presente invención se ha realizado basándose en estos hallazgos.

También han encontrado que puede producirse una imagen fotográfica con propiedades de buena fijación de imagen y firmeza como resistencia a la luz y resistencia al agua usando un juego de soporte de tintas que contiene una tinta y un soporte, cuya tinta se prepara a partir de un agente humectante, agente de penetración y disolvente orgánico soluble en agua específicos que usan una emulsión que comprende un colorante que tiene partículas finas de polímero, y cuyo soporte comprende un sustrato y una capa de recepción de tinta porosa dispuestos en o encima del sustrato y que contiene partículas porosas y un aglutinante, y cuya capa de recepción de tinta tiene un brillo específico en su superficie. La presente invención se ha conseguido también basándose en estos hallazgos.

Específicamente, los objetos anteriores pueden conseguirse por la presente invención como:

(1) un procedimiento de grabación por inyección de tinta que comprende la etapa de aplicar una tinta a la superficie de un soporte de grabación según información de grabación, en el que el soporte de grabación comprende un sustrato y al menos una capa de recepción de tinta porosa dispuestos en o encima del sustrato, comprendiendo la capa de recepción de tinta partículas inorgánicas que tienen un área superficial específica de BET de 150 m<sup>2</sup>/g o más, y en el

## ES 2 298 424 T3

que la tinta comprende una emulsión de polímero que contiene partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua, al menos un agente humectante, un poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono, un tensioactivo aniónico o no iónico, un disolvente orgánico soluble en agua y agua, en el que la tinta tiene una tensión superficial de 40 mN/m o menos a 25°C;

5

(2) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según la sección (1), en el que la tinta tiene una viscosidad de 5 mPa·seg o más a 25°C;

10

(3) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las secciones (1) y (2), en el que la tinta comprende, en términos de contenido sólido, del 8% en peso al 20% en peso de la emulsión de polímero que contiene el colorante;

15

(4) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (3), en el que la emulsión de polímero que contiene el colorante en la tinta tiene un diámetro medio de partícula de 0,16  $\mu\text{m}$  o menos;

20

(5) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (4), en el que la cantidad máxima de la tinta aplicada al soporte de grabación es 40  $\text{g}/\text{m}^2$  o menos, y una imagen formada por la tinta en el soporte de grabación tiene un brillo a 60 grados de 10 a 80;

25

(6) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (5), en el que el agente humectante se selecciona entre el grupo constituido por glicerol, 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano y trimetiloletano;

30

(7) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (6), en el que el polímero que constituye la emulsión de polímero en la tinta es uno entre un polímero de vinilo y un polímero de poliéster;

35

(8) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (7), en el que la tinta contiene el agente humectante en una cantidad del 10% en peso al 50% en peso;

40

(9) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (8), en el que la proporción de pesos [(agente humectante)/(contenido sólido en emulsión)] entre el agente humectante y el contenido sólido de la emulsión de polímero en la tinta es de 2 a 5;

45

(10) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (9), en el que la tinta tiene una viscosidad de 8 a 20 mPa·seg a 25°C;

50

(11) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (10), en el que el poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono es 2-etil-1,3-hexanodiol; y

55

(12) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (10), en el que el poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono es 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

60

Los objetos pueden conseguirse también por la presente invención como:

65

(13) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según la sección (1), en el que las partículas inorgánicas en la capa porosa tienen un diámetro medio de partícula primaria en número de un nanómetro a treinta y tantos nanómetros y contienen partículas que tienen un diámetro de partícula primaria de menos de 1 nm en un contenido de menos del 10% en número y partículas que tienen un diámetro de partícula primaria de más de 30 nm en un contenido de menos del 5% en número;

(14) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las secciones (1) y (13), en el que la capa porosa comprende una resina aglutinante para unir las partículas inorgánicas en una cantidad del 5% en peso al 50% en peso con respecto a la cantidad de las partículas inorgánicas;

(15) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1), (13) y (14), en el que la capa porosa tiene un grosor de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ ;

(16) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1), (13), (14) y (15), en el que las partículas en la capa porosa comprenden una entre sílice y alúmina;

(17) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1), (13), (14), (15) y (16), en el que la capa porosa comprende una capa porosa de una alúmina hidratada, y otra capa porosa que contiene las partículas inorgánicas dispuestas en o encima de la capa porosa de alúmina hidratada;

## ES 2 298 424 T3

(18) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1), (13), (14), (15), (16) y (17), en el que la capa porosa superior del soporte de grabación tiene un pico en una curva de distribución de radio de poro a 20 nm o menos; y

5 (19) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1), (13), (14), (15), (16), (17) y (18), en el que la capa porosa superior del soporte de grabación tiene una uniformidad Beck de 300 segundos o más.

10 Los objetos anteriores pueden conseguirse también por la presente invención como:

(20) un procedimiento de grabación por inyección de tinta que comprende la etapa de eyección de la tinta del juego de soporte de grabación de tinta usado en el procedimiento de grabación de una cualquiera de las secciones (1) a (19) según una señal de grabación para producir así una imagen en el soporte de grabación del juego de soporte de grabación de tinta;

(21) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (20), que comprende además la aplicación de energía calorífica a la tinta para descargar así la tinta; y

20 (22) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (20), que comprende además la aplicación de energía mecánica a la tinta para descargar así la tinta.

Los objetos anteriores pueden conseguirse también por la presente invención como:

25 (23) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (22), en el que la tinta comprende tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo, y en el que se forma una imagen a todo color en el soporte de grabación que usa la tinta;

30 (24) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las secciones (1) a (23), en el que la tinta comprende tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo, y en el que se forma una imagen acromática sin usar una tinta negra; y

35 (25) un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las secciones (23) y (24) que comprende además las etapas de eyección de las tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo según una señal de grabación, y mezclando al menos parte de las tintas de color en el soporte de grabación, en el que las tintas de color se aplican en orden creciente de claridad para formar una imagen en una parte de color mixta.

40 Los objetos anteriores también pueden conseguirse por la presente invención como (26) un aparato de grabación por inyección de tinta que comprende un recipiente de tinta o cartucho de tinta para procedimiento de grabación por inyección de tinta, y un cabezal o unidad de grabación para descargar una tinta como gotitas, en el que la tinta que se contendrá en el recipiente de tinta o cartucho de tinta es la tinta usado en el procedimiento de grabación según una cualquiera de las secciones (1) a (25).

45 Los objetos anteriores también pueden conseguirse por la presente invención como (27) un juego de soporte de grabación de tinta, que es para su uso en el procedimiento de grabación según una cualquiera de las secciones (1) a (25).

50 Los objetos anteriores también pueden conseguirse por la presente invención como (28) una grabación que se graba por el procedimiento de grabación según una cualquiera de las secciones (1) a (25).

El soporte de grabación para su uso en el procedimiento de grabación por inyección de tinta de la presente invención comprende un sustrato y una o más capas porosas específicas dispuestas en o encima del sustrato y que contienen partículas inorgánicas. Se consiguen excelente absorbencia de tinta y alta densidad de imagen probablemente porque la estructura de poros de la capa porosa del soporte de grabación se corresponde con las propiedades físicas de la tinta. Se consigue una resistencia al rayado destacada de las imágenes grabadas probablemente porque el polímero de vinilo, el polímero de poliéster y el polímero de poliuretano para su uso como polímero que constituyen la emulsión de polímero de la tinta tienen una afinidad satisfactoria por la capa porosa del soporte de grabación, y actúan eficazmente como un aglutinante del colorante.

65 El sustrato del soporte de grabación para su uso en el procedimiento de grabación de la presente invención no está limitado específicamente y puede ser cualquiera de varios sustratos. Algunos ejemplos preferidos del sustrato son poli(tereftalato de etileno) y otras resinas de poliéster, resinas de policarbonato, ETFE, otras resinas que contienen flúor y otros plásticos, así como papel corriente, papel artístico, papel estucado y otro papel. Además, pueden usarse telas, vidrio y metales. Estos sustratos pueden someterse a descarga en corona o imprimación para el objetivo de mejorar normalmente la fuerza adhesiva con la capa porosa. El uso de una película plástica ópticamente transparente como sustrato puede producir una grabación ópticamente transparente utilizable normalmente como una hoja para

## ES 2 298 424 T3

retroproyector (RP). El uso de una película plástica opaca que contiene un pigmento blanco o papel como sustrato puede producir una grabación equivalente a una fotografía de haluro de plata.

5 Un sustrato de papel como sustrato tiene preferentemente un peso básico de  $45 \text{ g/cm}^2$  a  $150 \text{ g/cm}^2$ . Un sustrato de película de resina como sustrato tiene un grosor preferentemente de  $10 \mu\text{m}$  a  $500 \mu\text{m}$ , y más preferentemente de  $20 \mu\text{m}$  a  $250 \mu\text{m}$ . Dicho sustrato que tiene un grosor menor que  $10 \mu\text{m}$  a menudo se deforma, es difícil de manejar y generalmente se estira fácilmente, induciendo así problemas en la estabilidad dimensional de las imágenes. Un sustrato que tiene un grosor superior a  $500 \mu\text{m}$  puede ser demasiado rígido para doblarse, por lo que es difícil de manejar y puede inducir una transparencia óptica insuficiente en partes distintas de la imagen cuando se usa en aplicaciones de transmisión de luz como RP.

15 La capa de recepción de tinta porosa según la presente invención se forma usando partículas inorgánicas. Las partículas inorgánicas pueden ser partículas porosas que tienen un área superficial específica de BET de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  o más y preferentemente  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  o más que se seleccionan entre pigmentos (cargas) como sílice amorfa sintética, carbonato de calcio precipitado ligero, carbonato de calcio triturado, caolín, talco, sulfato de calcio, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, blanco satén, silicato de aluminio, tierra diatomea, silicato de calcio, silicato de magnesio, hidróxido de aluminio, alúmina, litopona, zeolita, haloisita hidratada, carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio. Entre ellos, se prefieren partículas finas de sílice amorfa sintética y alúmina hidratada, de las cuales se prefiere normalmente la alúmina hidratada. Las partículas que tienen un área superficial específica de BET menor que  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  no pueden alcanzar suficiente absorbencia de tinta para la presente invención en combinación con una cantidad apropiada de una resina aglutinante.

20 En consecuencia, las partículas finas de sílice, partículas finas de alúmina o las partículas finas compuestas de sílice y alúmina se refieren como partículas inorgánicas en la capa porosa. Para preparar una capa porosa ópticamente transparente se prefiere alúmina, especialmente pseudoboehmita. La pseudoboehmita es un agregado de alúmina hidratada representado por la fórmula de composición  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en la que  $n$  es 1 a 1,5.

30 Dichas partículas inorgánicas de sílice, alúmina o compuestas de sílice-alúmina son partículas finas que comprenden agregados de partículas primarias ultrafinas. Comprenden preferentemente agregados de partículas primarias que tienen un diámetro de partícula de 1 a 30 nm y tienen un diámetro medio de partícula en número preferentemente de 1 a  $20 \mu\text{m}$  y más preferentemente de  $2,0$  a  $15 \mu\text{m}$ . Entre ellas, se prefieren las de sílice sintética o alúmina hidratada. Las partículas finas inorgánicas como sílice sintética y otra sílice o alúmina hidratada tienen preferentemente un diámetro de partícula pequeño para una viscosidad apropiada de una composición de recubrimiento para formar una capa porosa que tiene una superficie lisa. Sin embargo, una capa preparada usando partículas que tienen un pequeño diámetro de partícula puede hacerse a menudo densa y proporciona nítida reproducibilidad de punto con menor ensanchamiento de puntos de tinta, pero absorbe la tinta a relativamente baja velocidad debido a pequeños huecos o vacíos entre partículas y pequeños poros en sus superficies.

40 En contraste, una capa preparada usando partículas que tienen un gran diámetro de partícula puede absorber la tinta rápidamente debido a sus grandes huecos entre las partículas y sus grandes poros en sus superficies, pero a menudo pueden inducir puntos de tinta ensanchados y corrimiento de tinta, insuficiente propiedad de secado de tinta y baja densidad de imagen. Más específicamente, si las partículas tienen un diámetro de partícula primaria superior a 30 nm, la capa de grabación resultante puede tener una superficie menos lisa y más puntos ensanchados. En consecuencia, en la presente invención se prefiere que el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula primaria menor que 1 nm sea inferior al 10% en número, y el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula superior 30 nm sea inferior al 5% en número.

50 Entre los diversos tipos de sílice, se prefiere una sílice sintética preparada mediante un procedimiento en fase gaseosa y que tiene un diámetro de partícula primaria medio de 30 nm o menos y un área superficial específica de BET de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  o más por su alta absorbencia de tinta y brillo. Como alúmina se usan normalmente  $\beta$ -alúmina y  $\gamma$ -alúmina. También se usan preferentemente partículas de sílice que tienen una superficie tratada con una sal de aluminio.

55 En la presente invención, puede usarse en solitario una sílice sintética o alúmina hidratada que tiene un diámetro de partícula específico. Además, puede usarse también una mezcla de sílice y una alúmina hidratada o una mezcla de sílice o alúmina hidratada que tiene diferente diámetro de partículas. La mezcla en la presente memoria descriptiva debe estar también preferentemente configurada de manera que las partículas inorgánicas en la capa porosa tengan un diámetro medio de partícula primaria en número de un nanómetro a treinta y tantos nanómetros (un nanómetro o más y menos de cuarenta nanómetros), siendo el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula primaria menor que 1 nm inferior al 10% en número y el contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula primaria mayor que 30 nm inferior al 5% en número.

65 Algunos ejemplos de los mismos son MIZUKASIL P-802 (área superficial específica: 150 a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), MIZUKASIL P-73 (área superficial específica: 300 a  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ), MIZUKASIL P-78D (área superficial específica: 300 a  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ), MIZUKASIL P-87 (área superficial específica: 280 a  $330 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y MIZUKASIL P-363 (área superficial específica: 280 a  $330 \text{ m}^2/\text{g}$ ) disponibles en Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.; AEROSIL 200 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a  $15 \mu\text{m}$ , área superficial específica:  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 200V (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, diámetro

## ES 2 298 424 T3

de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica: 200 $\pm$ 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 200CF (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica: 200 $\pm$ 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 200FAD (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica: 200 $\pm$ 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 300 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 7 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica 300 $\pm$ 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 300CF (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 7 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica: 300 $\pm$ 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 974 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, diámetro de partícula secundaria: 2 a 15  $\mu\text{m}$ , área superficial específica 170 $\pm$ 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , Nippon Aerosil Co., Ltd.), AEROSIL 805 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 12 nm, área superficial específica: 150 $\pm$ 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG), AEROSIL 812 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 7 nm, área superficial específica: 260 $\pm$ 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG), AEROSIL R8125 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 7 nm, área superficial específica: 220 $\pm$ 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG), AEROSIL 600 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 40 nm, área superficial específica: 200 $\pm$ 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG), AEROSIL MOX 170 (diámetro de partícula primaria: aproximadamente 15 nm, área superficial específica: 170 $\pm$ 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG) y AEROSIL COK 84 (área superficial específica: 170 $\pm$ 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , un producto de Degussa AG); SNOW TEX 20 (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX 30 (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX 40 (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX C (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX N (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX O (diámetro de partícula primaria: 10 a 20 nm), SNOW TEX S (diámetro de partícula primaria: 8 a 11 nm) y SNOW TEX XS (diámetro de partícula: 4 a 6 nm) de Nissan Chemical Industries, Ltd.; Sílice 606 (sílice porosa, diámetro medio de partícula: 10 a 22  $\mu\text{m}$ , Toyo Chemical Co., Ltd.), Nipsil ER (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 11,0  $\mu\text{m}$ , un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd.), Nipsil L300 (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 7,0  $\mu\text{m}$ , un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd.), sílice sintética amorfa (nombre comercial: Nipsil L300, un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 7,0  $\mu\text{m}$ ), Finesil X-45 (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 4,3  $\mu\text{m}$ , un producto de TOKUYAMA Corporation), Finesil X-45 (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 4,3  $\mu\text{m}$ , un producto de TOKUYAMA Corporation), Finesil X-80 (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 2,5  $\mu\text{m}$ , un producto de TOKUYAMA Corporation), Finesil X-45 (sílice amorfa, diámetro medio de partícula: 4,3  $\mu\text{m}$ , un producto de TOKUYAMA Corporation), Finesil X37B (sílice partícula, diámetro medio de partícula: 2,6  $\mu\text{m}$ , un producto de TOKUYAMA Corporation) y Finesil X37B (sílice amorfa sintética, un producto de TOKUYAMA Corporation); Silysia 470 (sílice amorfa, diámetro medio de partícula: 12  $\mu\text{m}$ , un producto de Fuji Silysia Chemical Ltd.), Silysia 450 (sílice amorfa, diámetro medio de partícula: 5  $\mu\text{m}$ , un producto de Fuji Silysia Chemical Ltd.), sílice sintética (absorción de aceite: 210 ml/100-g, peso-diámetro medio de partícula: 3,5  $\mu\text{m}$ , un producto de Fuji Silysia Chemical Ltd.) y Silysia 740 (sílice amorfa, un producto de Fuji Silysia Chemical Ltd.); y Carplex #80 (sílice sintética amorfa, diámetro medio de partícula: 8,1  $\mu\text{m}$ , un producto de Shionogi & Co., Ltd.). Cada uno de éstos puede usarse en combinación como una mezcla.

Algunos ejemplos de las partículas finas de alúmina son alúmina de alta pureza de tipo cristal  $\gamma$  AKP-G015 (diámetro de partícula primaria: 10 a 15 nm, diámetro medio de partícula de agregado secundario: 2,2  $\mu\text{m}$ , un producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y alúmina de alta pureza de tipo cristal  $\gamma$  AKP-G025 (diámetro de partícula primaria: 5 a 10 nm, diámetro medio de partícula de agregado secundario: 3,3  $\mu\text{m}$ , un producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.); CATA LOID AP (alúmina hidratada, un producto de Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), CATA LOID A AS-2 (alúmina hidratada, un producto de Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.) y CATA LOID A AS-3 (alúmina hidratada, un producto de Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.); y óxido de aluminio  $\gamma$  Puralox SBa (diámetro medio de partícula primaria: 55 nm, un producto de Condea Chemie). Algunos ejemplos de coloide que contiene partículas ultrafinas de alúmina dispersas en agua son Alumina Sol 100, Alumina Sol 200 y Alumina Sol 520 (productos de Nissan Chemical Co., Ltd.). Cada uno de éstos puede usarse en combinación como una mezcla, según se menciona anteriormente.

La capa porosa de alúmina hidratada tiene preferentemente un diámetro de poro medio de 1 a 15 nm y un volumen de poro de 0,3 a 1,0 cc/g para absorbencia y transparencia suficientes de la capa porosa. Usando un sustrato ópticamente transparente en este caso, puede prepararse un soporte de grabación que tiene alta transparencia óptica. Incluso si el sustrato es opaco (no transparente), el soporte de grabación resultante no deteriora la textura del sustrato y puede producir una imagen de alta calidad con alta densidad de color. El diámetro de poro medio de la capa porosa de alúmina hidratada es más preferentemente de 3 a 10 nm.

La capa porosa del soporte de grabación de la presente invención sirve como una capa de absorción de tinta y/o capa de fijación del colorante. Cuando la capa porosa comprende una capa, sirve como una capa de absorción de tinta y capa de fijación del colorante. Cuando la capa porosa comprende varias capas, la capa inferior sirve como capa de absorción de tinta y la capa superior sirve como capa de fijación del colorante.

La capa porosa comprende preferentemente además un aglutinante. Algunos ejemplos del aglutinante son almidón o derivados modificados del mismo, poli(alcohol vinílico) o derivados modificados del mismo, látex SBR, látex NBR, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y otras sustancias orgánicas.

Como aglutinante se usan preferentemente aglutinantes hidrófilos que tienen alta transparencia óptica y exhiben mayor permeabilidad para el disolvente de la tinta. Con el uso de dicho aglutinante hidrófilo, el aglutinante hidrófilo no debe hincharse en la fase inicial de penetración del disolvente de la tinta y no debe obstruir los poros. En conse-

## ES 2 298 424 T3

cuencia, se prefieren los aglutinantes hidrófilos que tienen dificultades para hincharse a la temperatura ambiente, de los que se prefieren total o parcialmente poli(alcoholes vinílicos) saponificados y poli(alcoholes vinílicos) modificados catiónicamente.

5 La cantidad del aglutinante es preferentemente de aproximadamente el 5% en peso al 50% en peso con respecto al peso de las partículas inorgánicas. Si la cantidad del aglutinante es menor que el 5% en peso, la capa de alúmina hidratada puede tener resistencia insuficiente. Si supera el 50% en peso, la capa puede tener absorción de tinta insuficiente. La hoja de grabación puede comprender además partículas esféricas de manera que puedan transportarse automáticamente. Además, puede comprender también partículas orgánicas.

10 Entre la o las capas porosas, la capa superior tiene preferentemente una estructura de poros tal que tiene un pico en la curva de distribución de radio de poro a 20 nm o menos. Así, puede producirse una imagen brillante con alta densidad. Esto se debe a que el colorante en la tinta se fija en la superficie o en la proximidad de la capa porosa superior. Si la capa porosa superior tiene un pico en la curva de distribución de radio de mayor que el intervalo anterior, el soporte de grabación puede tener suficiente velocidad de absorción de tinta pero tener un diámetro de punto excesivamente pequeño, induciendo así una densidad de imagen reducida.

15 Si el brillo a 60 grados en la superficie de la capa de recepción de tinta del soporte de grabación para su uso en la presente invención es menor que 10, la imagen resultante tiene brillo insuficiente como calidad de imagen fotográfica. Si supera 80, la imagen resultante puede tener un brillo reducido, deteriorando así el equilibrio con una parte sin imagen. La superficie de la capa de recepción de tinta constituye un plano de impresión del soporte y tiene preferentemente uniformidad Beck de 300 segundos o más. Si la uniformidad Beck es menor que 300 segundos, un píxel puede expandirse heterogéneamente o puede deteriorarse la circularidad, induciendo ruido en la grabación fotográfica.

25 La distribución de radio de poros en la presente invención puede determinarse de la siguiente manera. Para eliminar la influencia del sustrato y una capa porosa inferior, la capa porosa se forma en una película, y a continuación se desprende antes de la medida. También es aceptable que la capa porosa formada en la película se someta a medición intacta. La distribución de poros puede determinarse mediante cálculo a partir de una curva de distribución de volumen de poros que, a su vez, se determina mediante un procedimiento de penetración de mercurio.

30 Para mejorar normalmente la capacidad de transporte, el soporte de grabación para su uso en la presente invención puede tener además una capa que comprende principalmente partículas y un aglutinante en la superficie inferior del sustrato opuesta a la capa porosa.

35 La capa porosa se forma en el sustrato preferentemente preparando una composición de recubrimiento que incluye las partículas inorgánicas, aglutinante y disolvente, aplicando la composición de recubrimiento al sustrato y secando la capa aplicada. El recubrimiento se realiza preferentemente usando, por ejemplo, un recubridora de moldes, recubridora de rodillos, recubridora de capa de aire, recubridora de cuchilla, recubridora de varillas, recubridora de barras o recubridora de coma. El disolvente para la composición de recubrimiento puede ser cualquiera de un disolvente acuoso y un disolvente no acuoso.

40 El grosor de la capa porosa se ajusta de manera apropiada normalmente según las especificaciones de la impresora. Cuando la capa porosa comprende una capa, el grosor es, en general, preferentemente de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . Si el grosor de la capa porosa es menor que 5  $\mu\text{m}$ , el soporte de grabación resultante puede no absorber suficientemente la tinta. Si es mayor que 50  $\mu\text{m}$ , la capa porosa puede tener transparencia óptica deteriorada o resistencia a la adhesión reducida. Cuando la capa porosa comprende varias capas, es aceptable que la capa superior tenga un grosor de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

50 Dichas varias capas porosas se forman preferentemente añadiendo un disolvente (soporte) a las partículas inorgánicas y aglutinante para formar una composición de recubrimiento, aplicando la composición de recubrimiento a una capa porosa inferior y secando la película aplicada. Como en la capa porosa inferior, el recubrimiento se realiza preferentemente usando, por ejemplo, una recubridora de moldes, recubridora de rodillos, recubridora de capa de aire, recubridora de cuchilla, recubridora de varillas, recubridora de barras o recubridora de coma. El disolvente para la composición de recubrimiento puede ser cualquiera de un disolvente acuoso y un disolvente no acuoso.

55 El grosor de la capa superior en las varias capas porosas, si se forma, se ajusta de manera apropiada normalmente según las especificaciones de la impresora y está, en general, preferentemente entre 0,2 y 15  $\mu\text{m}$ . Si el grosor de la capa superior es menor que 0,2  $\mu\text{m}$ , las propiedades de fijación de tinta pueden no aumentar suficientemente. Si es mayor que 15  $\mu\text{m}$ , la absorción de tinta puede deteriorarse.

60 Una primera característica de la tinta para su uso en el procedimiento de grabación de la presente invención es que se usa una tinta acuosa que tiene una baja tensión superficial de 40 mN/m o menos a 25°C como la tinta en el juego de tintas. Después de investigaciones intensivas en una diversidad de medios para mejorar la propiedad de secado de las imágenes grabadas, los autores de la presente invención han encontrado que una tinta puede penetrar rápidamente en casi todos los materiales de grabación y secarse controlando la tensión superficial de la tinta a 40 mN/m o menos. Además, controlando la tensión superficial de la tinta a 40 mN/m o menos, la tinta tiene más capacidad de humectación con el elemento del cabezal para tener así una responsabilidad de frecuencia aumentada y estabilidad de

## ES 2 298 424 T3

descarga mejorada significativamente incluso si es una tinta altamente viscosa que tiene una viscosidad de 8 mPa·seg o más a 25°C. La tinta con una baja tensión superficial puede prepararse usando un poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono y un tensioactivo aniónico o no iónico.

5 Una segunda característica es una calidad de impresión mejorada significativamente usando una tinta altamente viscosa y un juego de tintas de la misma, que tiene una viscosidad de 5 mPa·seg o más, y preferentemente 8 mPa·seg o más a 25°C. Una tinta con una baja viscosidad de aproximadamente 3 mPa·seg a 25°C usada convencionalmente en impresoras de inyección de tinta tiene un contenido de agua de aproximadamente el 70%. En contraste, dicha tinta altamente viscosa que tiene una viscosidad de aproximadamente 8 mPa·seg a 25°C tiene un contenido de agua de aproximadamente el 50% o menos, y el agua en la tinta puede eliminarse a una velocidad de 2,0 a 3,0 veces mayor que la de la tinta convencional cuando la gotita de la tinta alcanza la superficie del papel. Así, la emulsión de polímero en una alta concentración se agrega a una velocidad mayor en la superficie del papel, evitando así sustancialmente el corrimiento. Específicamente, la tinta para su uso en la presente invención tiene una alta viscosidad pero una baja tensión superficial y es, así, única. En contraste con los pigmentos convencionales, la emulsión de polímero en la tinta usada en la presente invención tiene excelentes propiedades de fijación de imagen y, usando en combinación con el agente humectante para estabilizar la dispersión de la emulsión, exhibe propiedades sobresalientes de fijación de imagen incluso en soportes de grabación suaves.

20 Una tercera característica es que la emulsión de polímero que contiene colorante en la tinta tiene una concentración en términos de contenido sólido del 8% en peso o más, y preferentemente del 10% en peso o más. Al aumentar la concentración de la emulsión de polímero, la tinta tiene una viscosidad aumentada, y la emulsión de polímero se agrega más satisfactoriamente y permanece en la superficie de la capa de recepción de tinta del soporte de grabación, aumentando así el desarrollo de densidad de color y tono de color y evitando el corrimiento.

25 Una cuarta característica es que se usa un agente humectante de alta viscosidad como una mezcla de glicerol y al menos un agente humectante de alta viscosidad seleccionado entre glicerol, 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano y trimetilolletano en lugar de un agente humectante convencional de baja viscosidad como una mezcla de etilenglicol (dietilenglicol) y glicerol. El uso de dicho agente humectante de alta viscosidad en combinación con un pigmento de alta concentración puede producir una tinta de alta viscosidad.

30 Una quinta característica es el soporte de grabación para recibir la tinta. Más específicamente, la quinta característica es que las partículas inorgánicas en la capa porosa tienen un diámetro medio de partícula en número de un nanómetro a treinta y tantos nanómetros (un nanómetro o más y menos de cuarenta nanómetros), tienen un contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula primaria menor que 1 nm de menos del 10% en número, y tienen un contenido de partículas que tienen un diámetro de partícula primaria superior a 30 nm de menos del 5% en número. Así, el soporte de grabación puede tener una superficie de recepción de tinta suave y puede reproducir rápidamente puntos de tinta nítidos sin ensanchamiento o corrimiento de los puntos de tinta incluso aunque se use la tinta de alta viscosidad.

40 Una sexta característica es que la capa porosa en el soporte de grabación comprende una resina aglutinante para unir las partículas inorgánicas en una cantidad del 5% en peso al 50% en peso con respecto a la cantidad de las partículas inorgánicas. En contraste con pigmentos convencionales, la emulsión de polímero en la tinta usada en la presente invención es viscosa y tiene alta afinidad para el soporte de dispersión. El soporte de grabación puede recibir la tinta y absorber el soporte de dispersión en solitario desde las partículas de emulsión.

45 Una séptima característica es que la capa porosa en el soporte de grabación tiene un grosor (cuando comprende varias capas, el grosor total) de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Según la presente invención, el soporte de grabación no requiere una capa gruesa, incluso cuando es un elemento de grabación por inyección de tinta que usa un sol de alúmina de boehmita que tiene un bajo volumen de poro y una baja absorbencia de tinta. El uso de dicho sol de alúmina de boehmita en el elemento de grabación se describe en las técnicas convencionales en los documentos JP-A n° 05-24.335 y JP-A n° 11-198.520. La presente invención puede evitar también las siguientes desventajas. En las técnicas convencionales, la absorbencia de tinta aumenta pero la densidad de impresión disminuye significativamente con una cantidad de tinta creciente, dado que el colorante en las partículas de emulsión se recoge en el interior del soporte de grabación. En contraste, cuando la cantidad de la tinta se hace disminuir para permitir que el componente de pigmento permanezca en la superficie, el corrimiento empeora, el disolvente de la tinta no es absorbido suficientemente por la capa receptora y las partículas de pigmento se mueven con el disolvente. Así, las partículas de pigmento se distribuyen de manera no uniforme en la superficie de la capa receptora, una parte blanca de la capa receptora se expone desde la parte impresa y la densidad de impresión a menudo disminuye.

60 Una característica adicional de la presente invención es el procedimiento de grabación por inyección de tinta que usa el juego de soporte de tintas. En el procedimiento, la tinta se eyecta según una señal de grabación para producir así una imagen en el soporte. La tinta puede ser eyectada por la acción de energía calorífica. La parte de imagen formada por el procedimiento de grabación tiene preferentemente un brillo a 60 grados no inferior al de la parte sin imagen. Por tanto, la cantidad máxima de la tinta en el soporte es preferentemente de 40  $\text{g}/\text{m}^2$  o menos. Si la cantidad supera 40  $\text{g}/\text{m}^2$ , la tinta puede desbordarse o correrse.

## ES 2 298 424 T3

La tinta comprende preferentemente tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo para formar así una imagen a todo color en el soporte. La tinta es más preferentemente capaz de formar una imagen acromática sin usar una tinta negra que contiene negro de carbón como colorante. Si la tinta negra es una tinta de tinte, la imagen resultante puede tener firmeza insuficiente. Además, existe la aprensión de que el negro de carbón afecta negativamente al cuerpo humano, y se ha producido una demanda de reducir la cantidad de negro de carbón desde el punto de vista ambiental. Para formar las imágenes a todo color o acromáticas, las varias tintas de color se mezclan preferentemente en el soporte de grabación. En una imagen mixta en parte de color, las tintas se aplican preferentemente al soporte en orden creciente de claridad. Si las tintas se aplican en orden decreciente de claridad, puede producirse una densidad irregular o un corrimiento del límite de color.

Las composiciones de tinta para su uso en la presente invención son, cada una, una tinta de grabación que tiene la siguiente composición y que tiene una viscosidad de tinta de 5 mPa·seg o más y preferentemente 8 mPa·seg o más a 25°C. La tinta comprende esencialmente un colorante para impresión, y agua para dispersar el colorante y puede comprender además un agente humectante, un disolvente orgánico soluble en agua, tensioactivo aniónico o no iónico, una emulsión, un agente antiséptico y un regulador de pH añadido según se necesite. Los agentes humectantes 1 y 2 se mezclan con el fin de usar las características de los agentes humectantes individuales y para ajustar la viscosidad. Sin embargo, los agentes humectantes 1 y 2 no siempre se usan en combinación.

(1) Colorante

(2) Agente humectante 1 (glicerol)

(3) Agente humectante 2 (al menos uno seleccionado entre 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano y trimetiloletano)

(4) Disolvente orgánico soluble en agua

(5) Tensioactivo aniónico o no iónico

(6) Polioli o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono

(7) Agente antiséptico

(8) Regulador de pH

(9) Agua pura

A continuación se describirán los componentes de las tintas.

El colorante comprende una emulsión de polímero que comprende partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua. La frase “que tienen un (el) colorante” según se usa en la presente invención significa que una o las dos de esas partículas finas de polímero incluyen el colorante en ellas y que las partículas finas de polímero adsorben el colorante en sus superficies. No siempre es necesario que todo el colorante que se incorporará en la tinta de la presente invención esté contenido en o sea adsorbido por las partículas finas de polímero. El colorante puede dispersarse en la emulsión dentro de un intervalo que no afecte negativamente a las ventajas de la presente invención. El colorante no está limitado específicamente, siempre que sea insoluble o difícilmente soluble en agua y pueda ser adsorbido por el polímero. El término “colorante insoluble o difícilmente soluble en agua” significa que el colorante no se disuelve en una cantidad de 10 partes en peso o más en 100 partes en peso de agua a 20°C. El término “disuelto” significa que no se observa separación o precipitado del colorante visualmente en la capa superficial o la capa inferior de una solución acuosa. Algunos ejemplos del colorante son tintes solubles en aceite, tintes dispersos y otros tintes, así como pigmentos. Los tintes solubles en aceite y los tintes dispersos se prefieren desde el punto de vista de una buena adsorción o inclusión, pero los pigmentos se prefieren desde el punto de vista de buena resistencia a la luz de la imagen resultante.

Los tintes para su uso en la presente invención se disuelven en un disolvente orgánico como un disolvente de cetona en una cantidad de preferentemente 2 g/litro o más, y más preferentemente de 20 g/litro a 600 g/litro, para impregnación más eficiente impregnación de las partículas finas de polímero con el colorante.

Algunos ejemplos de los pigmentos para su uso en la presente invención son pigmentos negros como negro de carbón, y pigmentos de color como pigmentos de antraquinona, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, diazo, monoazo, pirantrona, perileno, amarillo heterocíclico, quinacridona y (tio)indigoides. Algunos ejemplos típicos de pigmentos de azul de ftalocianina incluyen azul de ftalocianina de cobre y derivados del mismo (Pigmento Azul 15). Algunos ejemplos típicos de los pigmentos de quinacridona son Pigmento Naranja 48, Pigmento Naranja 49, Pigmento Rojo 122, Pigmento Rojo 192, Pigmento Rojo 202, Pigmento Rojo 206, Pigmento Rojo 207, Pigmento Rojo 209, Pigmento Violeta 19 y Pigmento Violeta 42. Algunos ejemplos típicos de los pigmentos de antraquinona son Pigmento Rojo 43, Pigmento Rojo 194 (rojo de perinona), Pigmento Rojo 216 (rojo de pirantrona bromado) y Pigmento Rojo 226 (rojo de pirantrona). Algunos ejemplos típicos de los pigmentos de perileno son Pigmento Rojo 123 (bermellón), Pigmento Rojo 149 (escarlata), Pigmento Rojo 179 (marrón), Pigmento Rojo 190 (rojo), Pigmento Violeta, Pigmento

## ES 2 298 424 T3

Rojo 189 (rojo con tonos amarillos) y Pigmento Rojo 224. Algunos ejemplos típicos de los pigmentos de tioíndigo incluyen Pigmento Rojo 86, Pigmento Rojo 87, Pigmento Rojo 88, Pigmento Rojo 181, Pigmento Rojo 198, Pigmento Violeta 36 y Pigmento Violeta 38. Algunos ejemplos típicos de pigmentos de amarillo heterocíclico incluyen Pigmento Amarillo 117 y Pigmento Amarillo 138. Otros ejemplos de pigmentos de coloración adecuados pueden encontrarse en  
5 The Colour Índice, 3ª Ed. (The Society of Dyers and Colourists, 1982).

El tinte puede usarse en combinación con el pigmento como colorante para neutralizar o controlar el color.

La cantidad del colorante es preferentemente de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 200% en  
10 peso, y más preferentemente de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 150% en peso con respecto al peso del polímero.

Algunos ejemplos del polímero que constituye la emulsión de polímero son polímeros de vinilo, polímeros de  
15 poliéster y polímeros de poliuretano. Entre ellos, se prefieren polímeros de vinilo y polímeros de poliéster como polímeros desvelados en los documentos JP-A nº 2000-53.897 y nº 2001-139.849.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, las partículas finas de polímero que tienen el colorante tienen con la máxima preferencia un diámetro medio de partícula de 0,16  $\mu\text{m}$  o menos en la tinta.

La cantidad en términos de contenido sólido de las partículas finas de polímero en la tinta es preferentemente de  
20 aproximadamente el 8% en peso a aproximadamente el 20% en peso y más preferentemente de aproximadamente el 8% en peso a aproximadamente el 12% en peso.

La tinta de la presente invención usa agua como soporte líquido. Se usa normalmente un disolvente orgánico  
25 soluble en agua según se menciona a continuación para ajustar las propiedades físicas de la tinta, impidiendo que la tinta se seque y aumentando la estabilidad de la dispersión. Dichos disolventes orgánicos solubles en agua pueden usarse en combinación.

Algunos ejemplos específicos del agente humectante y el disolvente orgánico soluble en agua son los siguientes:

30 etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, hexilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,3-butanotriol, petriol y otros alcoholes polihídricos;

35 éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol y otros ésteres alquílicos de alcoholes polihídricos;

40 éter monofenílico de etilenglicol, éter monobencílico de etilenglicol y otros éteres arílicos de alcoholes polihídricos;

2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-hidroxietyl-2-pirrolidona, 1,3-dimetilimidazolidinona,  $\epsilon$ -caprolactama,  $\gamma$ -butirolactona y otros compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno;

45 formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida y otras amidas;

monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina y otras aminas;

sulfóxido de dimetilo, sulfolano, tiodietanol y otros compuestos que contienen azufre; y

50 carbonato de propileno y carbonato de etileno.

Entre estos disolventes orgánicos, se prefieren dietilenglicol, tiodietanol, polietilenglicol 200 a 600, trietilenglicol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, petriol, 1,5-pentanodiol, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona por su  
55 buena solubilidad y prevención eficaz de fallos de eyección debido a evaporación de humedad.

Como otro agente humectante, se prefiere un azúcar. Algunos ejemplos de dichos azúcares (sacáridos) son monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos (incluyendo trisacáridos y tetrasacáridos) y polisacáridos, de los cuales se prefieren glucosa, mannososa, fructosa, ribosa, xilosa, arabinosa, galactosa, maltosa, celobiosa, lactosa, sacarosa, trehalosa y maltotriosa. El término "polisacárido(s)" según se usa en la presente memoria descriptiva significa azúcares en un sentido amplio y también incluye  $\alpha$ -ciclodextrina, celulosa y otras sustancias de ocurrencia natural.

Algunos ejemplos de derivados de estos azúcares son azúcares reductores de los azúcares mencionados anteriormente, como alcoholes de azúcares representados por la fórmula general  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ , en la que n es un número entero de 2 a 5; azúcares oxidados como ácidos aldónicos y ácidos urónicos; aminoácidos; y tioácidos. Entre ellos, se prefieren alcoholes de azúcares como maltitol y sorbitol.

## ES 2 298 424 T3

La cantidad adecuada de estos azúcares es del 0,1% en peso al 40% en peso, y preferentemente del 0,5% en peso al 30% en peso de la composición de tinta.

La proporción entre el agente humectante y el pigmento afecta significativamente a la estabilidad de descarga de la tinta desde el cabezal. Si la cantidad del agente humectante es excesivamente pequeña aun cuando el pigmento esté contenido en un alto contenido en sólido, el agua en la proximidad de un menisco de tinta se evapora rápidamente, conduciendo así a un fallo de descarga.

La cantidad del agente humectante es del 10% en peso al 50% en peso, y la de las partículas finas de polímero que contienen colorante es del 8% en peso o más, y preferentemente del 8% en peso al 20% en peso. Así, la proporción entre el agente humectante y el contenido sólido de las partículas finas de polímero debe ser de 0,5 a 6,25 y es preferentemente de 2,0 a 6,0 y con la máxima preferencia de 3,0 a 5,0. Una tinta que tiene la proporción dentro de este intervalo muestra muy buena propiedad de secado y excelentes resultados en pruebas de almacenamiento y pruebas de fiabilidad.

Como tensioactivo se usa un tensioactivo aniónico o no iónico. Se selecciona un tensioactivo adecuado que no deteriora la estabilidad de dispersión según los tipos y la combinación de colorante, agente humectante y disolvente orgánico soluble en agua.

Algunos ejemplos de dichos tensioactivos aniónicos son acetatos de éter alquílico de polioxietileno, sulfonatos de dodecylbenceno, lauratos y sulfatos de éter alquílico de polioxietileno.

Algunos ejemplos de los tensioactivos no iónicos son éteres alquílicos de polioxietileno, ésteres alquílicos de polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitán, ésteres alquilfenílicos de polioxietileno, polioxietilentalquilaminas y polioxietilentalquilamidas.

También pueden usarse tensioactivos de acetilenglicol. Algunos ejemplos son 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol y 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol. Están disponibles con los nombres comerciales de Surfínol 104, 82, 465, 485 y TG de Air Products and Chemicals, Inc., de los cuales Surfínol 465, 104 y TG muestran calidad de impresión satisfactoria.

Cada uno de estos tensioactivos puede usarse en solitario o en combinación.

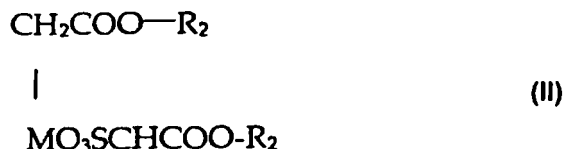
El uso del tensioactivo en la presente invención mejora la capacidad de humectación con el papel de grabación. Son ejemplos preferidos del tensioactivo los tensioactivos de acetatos de éter alquílico de polioxietileno, dialquilsulfosuccinatos, éteres alquílicos de polioxietileno, éteres alquilfenílicos de polioxietileno, copolímeros de bloque polioxietileno-polioxipropileno y acetilenglicol. Algunos ejemplos específicos del tensioactivo aniónico son acetatos de éter alquílico de polioxietileno (I) y/o dialquilsulfosuccinatos (II) que tienen una cadena alquílica ramificada que tiene de 5 a 7 átomos de carbono. Usando estos tensioactivos, pueden mejorarse las propiedades para papel corriente y el colorante puede disolverse y dispersarse adicionalmente de manera estable.

[Fórmula química 1]



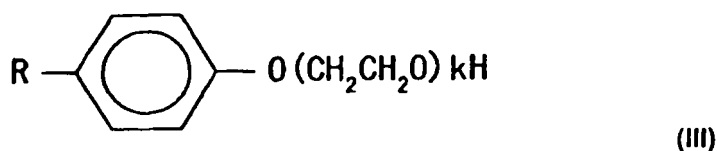
en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono que puede ser ramificado;  $m$  es de 3 a 12; y  $M$  es un ion de metal alcalino, un amonio cuaternario, un fosfonio cuaternario o una alcanolamina;

[Fórmula química 2]



en la que  $R_2$  es un grupo alquilo ramificado que tiene de 5 a 16 átomos de carbono; y  $M$  es un ion de metal alcalino, un amonio cuaternario, un fosfonio cuaternario o una alcanolamina;

[Fórmula química 3]



## ES 2 298 424 T3

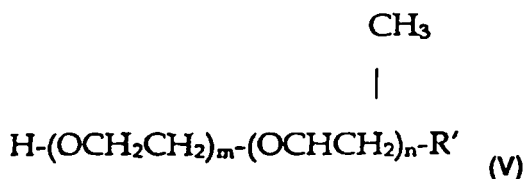
la que R es una cadena de carbonos que tiene de 6 a 14 átomos de carbono que puede ser ramificada; y k es de 5 a 20;

[Fórmula química 4]

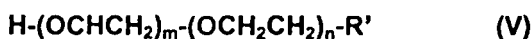


en la que R es una cadena de carbonos que tiene de 6 a 14 átomos de carbono que puede ser ramificada; y n es de 5 a 20;

[Fórmula química 5]

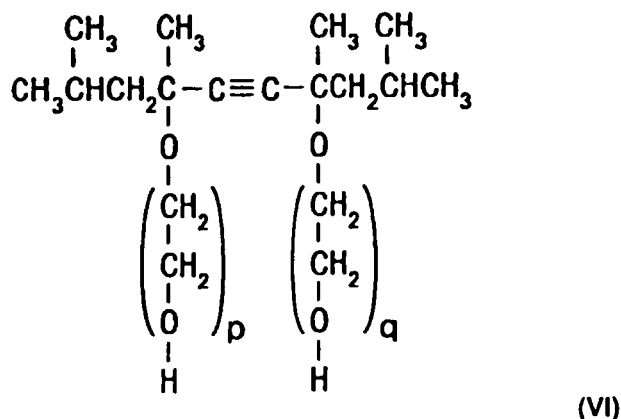


o



en la que R' es una cadena de carbonos que tiene de 6 a 14 átomos de carbono; m es 20 o menos; y n es 20 o menos;

[Fórmula química 6]



en el que p y q son cada uno de 0 a 40.

El tensioactivo para su uso en la presente invención puede tener además excelente estabilidad de disolución usando, como contraión del mismo, ion de litio e ion de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario representado por la siguiente fórmula general.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son tensioactivos de éter alquilfenílico de polioxietileno representados por la fórmula general (III) y tensioactivos de acetilenglicol representados por la fórmula general (VI). El uso en combinación de éstos puede mejorar sinérgicamente la propiedad de penetración, y la tinta resultante exhibe corrimiento reducido del límite de color y corrimiento de caracteres reducido.

Controlando la tinta para que tenga un pH de 6 o más, la tinta puede almacenarse además de manera estable. La mayoría del papel de copiado y el papel de escritura que se usan en las oficinas tienen un pH de 5 a 6. La tinta se aplica preferentemente a dicho papel de grabación de la siguiente manera. Específicamente, la tinta se descarga desde un orificio fino de 9 a 60  $\mu\text{m}$  como una gotita que tiene un peso de 3 ng a 50 ng a una velocidad de 5 a 20 m/s y se aplica a "papel corriente" que tiene un grado de encolado Stokigt de 3 segundos o más en una cantidad en términos de un solo color de 1,5  $\text{g/m}^2$  a 30  $\text{g/m}^2$ . El grado de encolado Stokigt en la presente memoria descriptiva se determina según el procedimiento de prueba especificado en las Normas Industriales Japonesas (JIS) P-8122. Este sistema de grabación puede producir imágenes grabadas con alta calidad y alta resolución. Sin embargo, los tensioactivos (II) a menudo pueden descomponerse y cambiar sus propiedades físicas en almacenamiento a pH 9 o superior. Así, el pH de la tinta se ajusta preferentemente dentro de un intervalo de 6 a 9 cuando se usa el tensioactivo (II).

## ES 2 298 424 T3

La cantidad de los tensioactivos (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI) para su uso en la presente invención es del 0,05% en peso al 10% en peso. Dentro de este intervalo, la tinta puede tener propiedad de penetración deseada con respecto a las propiedades de tinta requeridas por el sistema de impresora. Si la cantidad es del 0,05% o menos, puede producirse corrimiento en el límite entre dos colores en el uso de cualquier tensioactivo. Si es del 10% en peso o más, el compuesto puede precipitar a bajas temperaturas, deteriorando así la fiabilidad.

En la Tabla 1 se muestran ejemplos específicos de los tensioactivos (I) y (II) para su uso en la presente invención como ácidos libres.

TABLA 1

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (I-1)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{COOH}$ (I-2)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (I-3)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_2\text{COOH}$ (I-4)	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_2\text{COOH}$ (I-5) <div style="margin-left: 100px;"><math>\text{CH}_3</math></div>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COOCHCH}_2\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{HO}_3\text{S}-\text{CHCOOCHCH}_2\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (II-1)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ (I-6) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{COOCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}_3\text{S}-\text{CHCOOCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (II-2)
$\text{HO}_3\text{S}-\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2$ (II-3) <div style="margin-left: 100px;"><math>\text{CH}(\text{CH}_3)_2</math></div>	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{COOCHCH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{HO}_3\text{S}-\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ (II-4)

La "tensión superficial" según se usa en la presente invención es un índice que muestra propiedad de penetración en el papel, lo que significa específicamente una tensión superficial dinámica determinada 1 segundo después de la formación de superficie y se distingue de una tensión superficial estática que se determina en un tiempo de saturación. La tensión superficial puede determinarse por cualquier procedimiento convencional según se describe, por ejemplo, en el documento JP-A n° 63-31.237, siempre que pueda determinar una tensión superficial dinámica en 1 segundo. En la presente invención, la tensión superficial se determina usando un medidor de tensión superficial de tipo placa perpendicular Wilhelmy. La tensión superficial es preferentemente de 40 mN/m o menos, y más preferentemente de 35 mN/m o menos para propiedades excelentes de fijación de imagen y propiedad de secado.

Los autores de la presente invención han encontrado que la tinta puede tener capacidad de humectación mejorada en un elemento de calentamiento, excelente estabilidad de descarga y estabilidad de frecuencia usando, como poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono, un poliol y/o éter glicólico parcialmente soluble en agua incluso en una pequeña cantidad del 0,1% en peso al 10,0% en peso con respecto a peso total de la tinta de grabación. El poliol y/o éter glicólico parcialmente soluble en agua de la presente memoria descriptiva tiene una solubilidad del 0,1% en peso o más y menos del 4,5% en peso en agua a 25°C.

(1) 2-etil-1,3-hexanodiol con una solubilidad del 4,2% a 20°C

(2) 2,4,4-trimetil-1,3-pentanodiol con una solubilidad del 2,0% a 25°C

Dicho agente de penetración que tiene una solubilidad del 0,1% en peso o más y menos del 4,5% en peso en agua a 25°C tiene una penetrabilidad muy alta a pesar de su baja solubilidad. En consecuencia, el uso en combinación del agente de penetración que tiene una solubilidad del 0,1% en peso o más y menos del 4,5% en peso en agua a 25°C con otro disolvente u otro tensioactivo puede producir una tinta muy altamente penetrable.

## ES 2 298 424 T3

La tinta de la presente invención puede comprender además aditivos conocidos convencionales además del colorante, el disolvente y el tensioactivo.

Por ejemplo, en la presente invención pueden usarse agentes antisépticos-antifúngicos como deshidroacetato de sodio, sorbato de sodio, 2-piridintiol-1-óxido de sodio, benzoato de sodio y pentaclorofenol sódico.

Como regulador de pH, puede usarse cualquier sustancia, siempre que pueda ajustar el pH a 7 o más sin influir negativamente en la tinta.

Algunos ejemplos del mismo son dietanolamina, trietanolamina y otras aminas, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y otros hidróxidos de elementos de metales alcalinos, hidróxido de amonio, hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de fosfonio cuaternario, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y otros carbonatos de metales alcalinos.

Algunos ejemplos de un agente quelante son etilendiaminatetraacetato de sodio, nitrilotriacetato de sodio, hidroxietilendiaminatriacetato de sodio, dietilentriaminapentaacetato de sodio y uramildiacetato de sodio.

Algunos ejemplos de un inhibidor de óxido son sulfitos ácidos, tiosulfato de sodio, tioglicolato de amonio, nitrito de diisopropilamonio, tetranitrato de pentaeritritol y nitrito de dicitohexilamonio.

Además, puede añadirse un absorbente de ultravioleta soluble en agua, un absorbente de infrarrojo soluble en agua y otros agentes según la finalidad.

A continuación se ilustrará el juego de soporte de tintas de la presente invención.

El juego de soporte de tintas de la presente invención es un juego de tinta(s) y soporte de grabación para su uso en el procedimiento de grabación de la presente invención. La tinta incluye al menos tintas amarilla, magenta y cian. Se usa una tinta negra según se necesite.

A continuación se describirán un cartucho del líquido de grabación que contiene el líquido de grabación de la presente invención y un aparato de grabación por inyección de tinta que tiene el cartucho del líquido de grabación con referencia a los dibujos. Sin embargo, cada una de las siguientes configuraciones es una entre las formas de realización de configuraciones posibles y nunca pretende limitar el ámbito de la presente invención.

La fig. 1 es una vista en alzado esquemática de una unidad mecánica de un aparato de grabación por inyección de tinta en serie que tiene un cartucho de tinta que contiene el líquido de grabación según la presente invención.

La unidad mecánica del aparato de grabación por inyección de tinta tiene placas laterales (1) y (2) a ambos lados, y una varilla guía de soporte principal (3) y una segunda varilla guía de soporte (4). La varilla guía de soporte principal (3) y la segunda varilla guía de soporte (4) se disponen sustancialmente en horizontal entre las placas laterales (1) y (2) y sostienen una unidad de carro (5) de forma deslizante en una dirección de barrido principal. La unidad de carro (5) tiene cuatro cabezales (6) de manera que sus planos de descarga (planos de boquilla) (6a) miran hacia abajo. Los cuatro cabezales (6) descargan una tinta amarilla (Y), una tinta magenta (M), una tinta cian (C) y una tinta negra (Bk), respectivamente. La unidad de carro (5) tiene además cuatro cartuchos de tinta (7y), (7m), (7c) y (7k) sobre los cabezales (6). Los cartuchos de tinta actúan como proveedores de tinta para suministrar las tintas a los cuatro cabezales (6), respectivamente, y se cargan de forma intercambiable.

La unidad de carro (5) está conectada a una cinta de distribución (11). La cinta de distribución (11) se extiende entre una polea conductora (polea conductora de distribución) (9) y una polea conducida (polea de guía) (10), girándose la polea conductora (9) por un motor de barrido principal (8). Al accionar y controlar el motor de barrido principal (8), el carro (5), es decir, los cuatro cabezales (6), se mueve en la dirección de barrido principal.

Se disponen sub-bastidores (13) y (14) verticalmente en una placa de base (12) que se conecta entre las placas laterales (1) y (2). Entre los sub-bastidores (13) y (14) se sostiene de forma giratoria un rodillo transportador (15) para transportar un papel (16) en una dirección de barrido secundaria perpendicular a la dirección de barrido principal. Se dispone un motor de barrido secundario (17) en el lateral del sub-bastidor (14). Para transmitir el giro del motor de barrido secundario (17) al rodillo transportador (15), se fija un engranaje (18) al eje de giro del motor de barrido secundario (17), y se fija otro engranaje (19) al eje del rodillo transportador (15).

Además, se dispone un mecanismo (21) para mantener y mejorar la fiabilidad de los cabezales (6) (en lo sucesivo referido como "subsistema") entre la placa lateral (1) y el sub-bastidor (12). El subsistema (21) se configura de la siguiente manera. Se sostienen cuatro elementos de cubierta (22) para cubrir los planos de descarga de los cabezales (6) mediante un soporte (23). El soporte (23) se sostiene de forma basculable mediante un elemento de articulación (24). Cuando la unidad de carro (5) se mueve en la dirección de barrido principal y entra en contacto con una pieza de captación (25) dispuesta en el soporte (23), el soporte (23) se levanta y permite así que los elementos de cubierta (22) cubran los planos de descarga (6a) de los cabezales de inyección de tinta (6). Cuando la unidad de carro (5) se mueve hacia una zona de impresión, el soporte (23) se baja para permitir que los elementos de cubierta (22) se separen de los planos de descarga (6a) de los cabezales de inyección de tinta (6).

## ES 2 298 424 T3

Cada uno de los elementos de cubierta (22) está conectado a una bomba de aspiración (27) a través de un tubo de aspiración (26), tiene un orificio de salida de aire y se comunica así con el aire a través de un tubo de salida de aire y una válvula de salida de aire. La bomba de aspiración (27) aspira un líquido de desecho y emite el mismo a un depósito de desecho (no mostrado) normalmente a través de un tubo de drenaje. Se fija una rasqueta (28) a un brazo de rasqueta (29) en el lado del soporte (23). La rasqueta (28) es un elemento de limpieza para limpiar los planos de descarga (6a) de los cabezales de inyección de tinta (6) y comprende un elemento fibroso, un elemento de espuma o un elemento elástico como caucho. El brazo de rasqueta (29) se hace pivotar de forma basculable y se hace bascular por el giro de una leva que se hace girar mediante un elemento de activación (no mostrado).

10 A continuación se ilustrará el cartucho de tinta (7) con referencia a las fig. 2 y 3.

Las fig. 2 y 3 son una vista en perspectiva externa y una vista en alzado en sección del cartucho de tinta antes de su carga en un aparato de grabación.

15 Con referencia a la fig. 3, el cartucho de tinta (7) tiene un cuerpo principal de cartucho (41) que contiene un absorbente de tinta (42) que absorbe una tinta de color predeterminado. El cuerpo principal de cartucho (41) está hecho normalmente de un artículo moldeado resinoso y comprende una caja (43) que tiene una amplia abertura en su parte superior y un elemento de tapa superior (44) adherido o fijado por fusión a la abertura superior. El absorbente de tinta (42) comprende una sustancia porosa como una espuma de uretano, se comprime y se introduce en el cuerpo principal de cartucho (41) antes de absorber la tinta.

20 La caja (43) del cuerpo principal de cartucho (41) tiene un orificio de suministro de tinta (45) en su parte inferior para suministrar la tinta al cabezal de grabación (6), y se acopla un anillo obturador (46) a la pared interior del orificio de suministro de tinta (45). El elemento de tapa superior (44) tiene un orificio de salida de aire (47).

25 El cuerpo principal de cartucho (41) tiene un elemento de cubierta (50). El elemento de cubierta (50) sirve para cubrir el orificio de suministro de tinta (45) antes de la carga y para impedir que la tinta interior se escape cuando se maneja normalmente el cartucho en la carga, el transporte o el envase al vacío y se aplique una presión a las anchas paredes laterales, lo que comprimiría y deformaría la caja (43).

30 Con referencia a la fig. 2, el orificio de salida de aire (47) tiene un elemento obturador de película (55) que tiene una permeabilidad al oxígeno de 100 ml/m<sup>2</sup> o más adherido al elemento de tapa superior (44) para obturarlo. El elemento obturador (55) tiene un tamaño suficiente para cubrir y obturar el orificio de salida de aire (47) así como varios surcos (48) dispuestos alrededor del orificio de salida de aire (47). El orificio de salida de aire (47) se obtura así mediante el elemento obturador (55) que tiene una permeabilidad al oxígeno de 100 ml/m<sup>2</sup> o más, y además, el cartucho de tinta (7) se envasa a presión reducida con un elemento de envase como una película laminada de aluminio impermeable a gases. Esta configuración puede aumentar la desaireación de la tinta incluso si la tinta contiene gas disuelto debido al aire contaminado durante la carga de la tinta o al aire en un espacio (A) (fig. 3) formado entre el absorbente de tinta (42) y el cuerpo principal de cartucho (41), dado que el aire en la tinta se agota en un espacio altamente vacío entre el cuerpo principal de cartucho (41) y el elemento exterior del envase a través del elemento obturador (55).

45 La fig. 4 ilustra una configuración de un cartucho de grabación que tiene un recipiente de líquido de grabación que contiene el líquido de grabación de la presente invención, y una unidad de cabezal para descargar gotitas del líquido de grabación.

Más específicamente, una unidad de grabación (30) es una unidad de grabación de tipo serie y comprende principalmente un cabezal de inyección de tinta (6), un depósito de tinta (41) que contiene el líquido de grabación que se suministrará al cabezal de inyección de tinta (6) y un elemento de tapa que obtura el depósito de tinta (41). El cabezal de inyección de tinta (6) tiene una multiplicidad de boquillas (32) para descargar el líquido de grabación. El líquido de grabación se suministra desde el depósito de tinta (41) a través de un tubo de suministro de tinta (no mostrado) a una cámara común (no mostrada) y se descarga desde las boquillas (32) según una señal eléctrica introducida a través de un electrodo (31) desde el cuerpo principal del cartucho del aparato de grabación. La unidad de grabación de este tipo tiene una estructura adecuada para un cabezal "térmico" o de "burbujas" impulsado por la acción de energía calorífica. Este tipo de cabezal puede prepararse a bajo coste. El líquido de grabación de la presente invención comprende un poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono, tiene así estabilidad de descarga y estabilidad de frecuencia, es seguro incluso si el componente anterior se añade en una pequeña cantidad y es muy adecuado en sistemas de grabación como sistemas de burbujas o térmicos.

60 El aparato de grabación por inyección de tinta en serie se toma como un ejemplo en la descripción anterior, pero el líquido de grabación de la presente invención puede aplicarse también a un aparato de grabación que tiene un "cabezal en línea", en el que las boquillas y otros componentes están integrados con una densidad igual o varias veces la resolución de la imagen objeto en una disposición opcional como la disposición escalonada y en una anchura mayor que la del soporte de grabación.

65 El "aparato de grabación" usado en la presente memoria descriptiva puede ser una impresora de salida de ordenadores personales o cámaras digitales, así como un aparato que tiene funciones compuestas en combinación, por ejemplo, con fax, esconder y/o teléfono.

## ES 2 298 424 T3

A continuación, la presente invención se describirá con referencia a varios ejemplos y ejemplos comparativos, que no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

### *Preparación 1 de Soportes de grabación*

5

#### *Preparación de Partículas finas de sílice para Soporte de grabación*

##### *Partículas finas de sílice A*

10 Se dispersó una sílice amorfa sintética que tenía un diámetro medio de partícula secundaria de  $2\ \mu\text{m}$  (un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd. con el nombre comercial de Nipsil HD, diámetro medio de partícula primaria: 13 nm) en una trituradora de arena y se dispersó adicionalmente usando un homogeneizador ultrasónico. Se repitieron los procedimientos de dispersión usando la trituradora de arena y el homogeneizador ultrasónico hasta que el diámetro medio de partícula secundaria alcanzó 250 nm y se produjo así una solución acuosa al 15%.

15

##### *Partículas finas de sílice B*

20 Se dispersó una sílice amorfa sintética que tenía un diámetro medio de partícula secundaria de  $2,2\ \mu\text{m}$  (un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd. con el nombre comercial de Nipsil K-300, diámetro medio de partícula primaria: 15 nm) en una trituradora de arena y se dispersó adicionalmente usando un homogeneizador ultrasónico. Se repitieron los procedimientos de dispersión usando la trituradora de arena y el homogeneizador ultrasónico hasta que el diámetro medio de partícula secundaria alcanzó 90 nm y se produjo así una solución acuosa al 12%.

##### *Partículas finas de sílice C*

25

30 Se dispersó una sílice amorfa sintética que tenía un diámetro medio de partícula secundaria de  $2\ \mu\text{m}$  (un producto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd. con el nombre comercial de Nipsil HD, diámetro medio de partícula primaria: 13 nm) en una trituradora de arena y se dispersó adicionalmente usando un homogeneizador ultrasónico. Se repitieron los procedimientos de dispersión usando la trituradora de arena y el homogeneizador ultrasónico hasta que el diámetro medio de partícula secundaria alcanzó 40 nm y se produjo así una solución acuosa al 8%.

##### *Soporte de grabación 1*

35 A 100 partes de una sílice amorfa sintética que tenía un diámetro medio de partícula secundaria de  $4,5\ \mu\text{m}$  (un producto de TOKUYAMA Corporation con el nombre comercial de Finesil X-45, diámetro medio de partícula primaria: aproximadamente 15 nm) se añadieron 40 partes de un poli(alcohol vinílico) (PVA) (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de PVA-117, grado de polimerización: 1800, grado de saponificación: 98,5%) y se produjo así una solución acuosa al 15%. La solución acuosa se aplicó a un papel estucado de resina (un papel esmaltado laminado con un polietileno de  $18\ \mu\text{m}$  de grosor) para una cantidad de recubrimiento de  $15\ \text{g/m}^2$  usando una barra metálica, se secó y se produjo así una capa inferior porosa.

40

45 Posteriormente, se aplicó una solución acuosa al 12% que contenía 100 partes de Partículas finas de sílice A y 40 partes de un poli(alcohol vinílico) (PVA) (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de PVA-135H) a una cantidad de recubrimiento de  $5\ \text{g/m}^2$  usando una barra metálica, se secó y se produjo así una capa porosa superior, para producir un soporte de grabación según la presente invención. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 44 nm.

##### *Soporte de grabación 2*

50 Se aplicó una solución acuosa al 12% que contenía 100 partes de Partículas finas de sílice B y 40 partes de un poli(alcohol vinílico) (PVA) (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de PVA-135H) a la capa inferior porosa del Soporte de grabación 1 para una cantidad de recubrimiento de  $5\ \text{g/m}^2$  usando una barra metálica, se secó y se produjo así una capa porosa superior, para producir Soporte de grabación 2. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 19 nm.

55

##### *Soporte de grabación 3*

60 Una solución acuosa al 8% que contiene 100 partes de Partículas finas de sílice C y 40 partes de un poli(alcohol vinílico) (PVA) (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de PVA-135H) se aplicó a la capa inferior porosa del Soporte de grabación 1 para una cantidad de recubrimiento de  $5\ \text{g/m}^2$  usando una barra metálica, se secó y se produjo así una capa porosa superior, para producir Soporte de grabación 3. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 8 nm.

##### *Soporte de grabación 4*

65

Se aplicó una solución acuosa al 10% que contenía 100 partes de sol de sílice que tenía un diámetro medio de partícula primaria de 15 nm y 35 partes de un poli(alcohol vinílico) que tenía un grupo silanol (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de R-Polymer R-1130) a la capa inferior porosa del Soporte de grabación 1 para

## ES 2 298 424 T3

una cantidad de recubrimiento de 5 g/m<sup>2</sup> usando una barra metálica, se secó y se produjo así una capa porosa superior, para producir Soporte de grabación 4. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 4 nm.

### 5 *Soporte de grabación 5 (Ejemplo comparativo 1)*

Se acetalizó con benzaldehído un poli(alcohol vínflico) que tenía un grado de polimerización de 2.000 y un grado de saponificación del 88% en moles hasta un grado de acetalización del 9% en moles. La resina de poli(vinilacetal) resultante se disolvió en una mezcla de disolvente 6:4 que contenía agua y alcohol isopropílico y se mezcló con un policondensado de urea-glioxal-acrilamida (SUMILASE RESIN 5004; un producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.) en una cantidad del 0,4% en peso con respecto al contenido sólido de la resina de poli(vinilacetal). Se aplicó la mezcla a un papel estucado de resina (un papel esmaltado laminado con un polietileno de 18 μm de grosor), se secó y se produjo así un soporte de grabación que tenía una capa de recepción de tinta que tenía un peso en seco de 12 g/m<sup>2</sup> y que no contenía partículas inorgánicas.

### 15 *Preparación 2 de Soportes de grabación*

#### *Soporte de grabación 6*

20 Se preparó una composición de recubrimiento mezclando 32 g de una solución acuosa al 6,2% en peso de un poli(alcohol vínflico) con 100 g de un sol de alúmina que tenía un contenido sólido del 18% en peso y preparado por hidrólisis y desfloculación de un alcóxido de aluminio. La composición de recubrimiento se aplicó a una película blanca de poli(tereftalato de etileno) de 100 μm de grosor para una cantidad de recubrimiento en seco de 26 g/m<sup>2</sup> usando una recubridora de barras, se secó y se produjo así una capa de pseudoboehmita. Se calentó el artículo resultante a 140°C y se produjo así Soporte de grabación 6. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 8 nm.

#### *Soporte de grabación 7*

30 Se preparó una composición de recubrimiento mezclando 32 g de una solución acuosa al 6,2% en peso de un poli(alcohol vínflico) con 100 g de un sol de alúmina que tenía un contenido sólido del 18% en peso y preparado por hidrólisis y desfloculación de un alcóxido de aluminio. La composición de recubrimiento se aplicó a una película blanca de poli(tereftalato de etileno) de 100 μm de grosor para una cantidad de recubrimiento en seco de 26 g/m<sup>2</sup> usando una recubridora de barras, se secó y se produjo así una capa de pseudoboehmita. A continuación, se aplicó una composición de recubrimiento de sol de sílice y se secó para formar una capa de gel de sílice de 1 μm de grosor. La composición de recubrimiento de sol de sílice contenía un sol de sílice que tenía un diámetro de partícula primaria de 10 a 20 nm y un copolímero de poli(alcohol vínflico) que tenía un grupo silanol (un producto de Kuraray Co., Ltd. con el nombre comercial de R-Polymer R-1130) y tenía un contenido sólido del 5% en peso (proporción entre el copolímero y SiO<sub>2</sub>: 0,3). Se calentó el artículo resultante a 140°C y se produjo así Soporte de grabación 7. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 3 nm.

#### *Soporte de grabación 8*

45 Se preparó una composición de recubrimiento mezclando 60 g de una solución acuosa al 6,2% en peso de un poli(alcohol vínflico) con 100 g de un sol de alúmina que tenía un contenido sólido del 18% en peso y preparado por hidrólisis y desfloculación de un alcóxido de aluminio. La composición de recubrimiento se aplicó y se secó en la capa de pseudoboehmita del Soporte de grabación 6 para una cantidad de recubrimiento en seco de 1 g/m<sup>2</sup>. Se calentó el artículo resultante a 140°C y se produjo así Soporte de grabación 8. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 6 nm.

### 50 *Soporte de grabación 9 (Ejemplo comparativo 2)*

55 Se acetalizó con benzaldehído un poli(alcohol vínflico) que tenía un grado de polimerización de 2.000 y un grado de saponificación de 88% en moles para un grado de acetalización del 9% en moles. La resina de poli(vinilacetal) resultante se disolvió en una mezcla de disolvente 6:4 que contenía agua y alcohol isopropílico y se mezcló con un policondensado de urea-glioxal-acrilamida (SUMILASE RESIN 5004; un producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.) en una cantidad del 0,4% en peso con respecto al contenido sólido de la resina de poli(vinilacetal). Se aplicó la mezcla a una película blanca de poli(tereftalato de etileno) de 100 μm de grosor, se secó a 120°C durante 5 minutos y se produjo así Soporte de grabación 9 que tenía una capa de recepción de tinta con un peso en seco de 12 g/m<sup>2</sup>.

### 60 *Soporte de grabación 10*

65 Se preparó soporte de grabación 10 por el procedimiento del Soporte de grabación 7, con la salvedad de que se usó como sustrato una película ópticamente transparente de poli(tereftalato de etileno) de 100 μm de grosor. La capa porosa superior tenía un pico en una curva de distribución de radio de poro en 3 nm.

## ES 2 298 424 T3

### *Preparación de Tinta*

#### Ejemplo de referencia 1

##### 5 *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero azul según el procedimiento del Ejemplo de preparación 3 descrito en el documento JP-A nº 2001-139.849.

10 A continuación se muestran los procedimientos específicos.

##### (1) *Preparación de Solución de polímero*

15 Se colocaron detenidamente la atmósfera interior de un matraz de 1 litro equipado con un agitador mecánico, termómetro, tubo de alimentación de gas nitrógeno, condensador y embudo cuentagotas con gas nitrógeno, y se pusieron en su interior 11,2 g de estireno, 2,8 g de ácido acrílico, 12,0 g de metacrilato de laurilo, 4,0 g de metacrilato de polietilenglicol, 4,0 g de un macrómero de estireno AS-6 (nombre comercial, un producto de Toagosei Co., Ltd.) y 0,4 g de mercaptoetanol, y se elevó la temperatura de la mezcla a 65°C.

20 A continuación, se añadió gota a gota una mezcla de 100,8 g de estireno, 25,2 g de ácido acrílico, 108,0 g de metacrilato de laurilo, 36,0 g de metacrilato de polietilenglicol, 60,0 g de metacrilato de hidroxietilo, 36,0 g de un macrómero de estireno AS-6 (nombre comercial, un producto de Toagosei Co., Ltd.), 3,6 g de mercaptoetanol, 2,4 g de azobisdimetilvaleronitrilo y 18 g de metiletilcetona a la mezcla anterior en el matraz durante 2,5 horas.

25 Después de terminar la adición, se añadió gota a gota una mezcla de 0,8 g de azobisdimetilvaleronitrilo y 18 g de metiletilcetona a la mezcla en el matraz durante 0,5 horas. Después de estabilización a 65°C durante 1 hora, se añadieron 0,8 g adicionales de azobisdimetilvaleronitrilo, seguido por estabilización durante 1 hora más.

30 Después de terminar la reacción, se añadieron 364 g de metiletilcetona, para producir 800 g de una solución al 50% de un polímero.

##### (2) *Preparación de Dispersión acuosa de partículas finas de polímero*

35 La solución de polímero (28 g) preparada en (1) anterior se mezcló detenidamente con 26 g de un pigmento de ftalocianina (un producto de Dainippon tinta & Chemicals, Inc. con el nombre comercial de TGR-SD), 13,6 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio a 1 mol/litro, 20 g de metiletilcetona y 30 g de agua de intercambio iónico. Se amasó la mezcla en una trituradora de tres rodillos veinte veces. Se mezcló detenidamente la pasta con 200 g de agua de intercambio iónico, de lo cual se destiló metiletilcetona y agua usando un evaporador, para producir una dispersión de partículas finas de polímero azul.

40 Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 93 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

#### Ejemplo de referencia 2

##### 45 *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero de color rojo violáceo (magenta) por el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, con la salvedad de que se usó Pigmento Rojo 122 en lugar del pigmento de ftalocianina. Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 127 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

#### Ejemplo de referencia 3

##### 55 *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero amarilla por el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, con la salvedad de que se usó Pigmento Amarillo 74 en lugar del pigmento de ftalocianina. Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 76 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

#### Ejemplo de referencia 4

##### *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contienen negro de carbón*

65 Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero negra por el procedimiento del Ejemplo de referencia 1, con la salvedad de que se usó negro de carbón (FW 100, un producto de Degussa AG) en lugar del pigmento de ftalocianina. Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 104 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

## ES 2 298 424 T3

### Ejemplo de referencia 5

#### *Dispersión de negro de carbón 1 tratado con compuesto diazo (para Tinta negra autodispersable)*

5 En 750 g de agua se dispersaron 100 g de negro de carbón que tenían un área superficial de 230 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DBP de 70 ml/100-g y 34 g de ácido p-amino-N-benzoico. A continuación, se añadieron a la misma gota a gota 16 g de ácido nítrico y se agitó a 70°C. Cinco minutos más tarde, se añadió una solución de 11 g de nitrito de sodio en 50 g de agua, seguido por agitación durante 1 hora más. Se diluyó 10 veces la suspensión espesa y se centrifugó para eliminar las partículas gruesas. Después de ajustar el pH a 8 a 9 con dietanolamina, se desaló la dispersión y se concentró usando un ultrafiltro y se produjo así una dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 15%. Se filtró la dispersión a través de un filtro de polipropileno de 0,5 μm y se produjo así la Dispersión de negro de carbón 1 que tenía un diámetro medio de partícula (D50%) de 99 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

#### 15 Tinta 1

Se preparó una composición de tinta que tenía la siguiente formulación, cuyo pH se ajustó a 9 con una solución acuosa de hidróxido de litio al 10%. La composición se filtró a través de un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro medio de 0,8 μm y se produjo así una composición de tinta objeto.

20

25	<b>Partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina del Ejemplo de referencia 1</b>	<b>8,0% en peso (en términos de contenido sólido)</b>
	<b>Trietilenglicol</b>	<b>22,5% en peso</b>
	<b>Glicerol</b>	<b>7,5% en peso</b>
30	<b>2-pirrolidona</b>	<b>5,0% en peso</b>
	<b>Tensioactivo del Ejemplo (I-1) en la Tabla 1</b>	<b>2,0% en peso</b>
	<b>2-etil-1,3-hexanodiol</b>	<b>2,0% en peso</b>
35	<b>Proxel LV (agente antiséptico)</b>	<b>0,2% en peso</b>
	<b>Agua de intercambio iónico</b>	<b>resto</b>

40

#### Tinta 2

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

45

50	<b>Partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona del Ejemplo de referencia 2</b>	<b>8,0% en peso (en términos de contenido sólido)</b>
	<b>Propilenglicol</b>	<b>30,0% en peso</b>
	<b>Glicerol</b>	<b>10,0% en peso</b>
55	<b>N-metil-2-pirrolidona</b>	<b>2,0% en peso</b>
	<b>Tensioactivo del Ejemplo (I-2) en la Tabla 1</b>	<b>2,0% en peso</b>
60	<b>2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol</b>	<b>2,0% en peso</b>
	<b>Proxel LV (agente antiséptico)</b>	<b>0,2% en peso</b>
	<b>Agua de intercambio iónico</b>	<b>resto</b>

65

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 3

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo del Ejemplo de referencia 3	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
1,3-butanodiol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-4) en la Tabla 1	2,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 4

#### *Tinta de pigmento negro*

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

Partículas finas de polímero que contiene negro de carbón del Ejemplo de referencia 4	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
Dipropilenglicol	20,0% en peso
Glicerol	10,0% en peso
N-hidroxietil-2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-3) en la Tabla 1	2,0% en peso
2-etil-1,3-hexanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 5

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina del Ejemplo de referencia 1	12,0% en peso (en términos de contenido sólido)
2,3-butanodiol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
N-metil-2-pirrolidona	3,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-5) en la Tabla 1	2,0% en peso
2-etil-1,3-hexanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 6

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona del Ejemplo de referencia 2	12,0% en peso (en términos de contenido sólido)
Dipropilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	15,0% en peso
N-hidroxietil-2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-6) en la Tabla 1	2,0% en peso
2,2,4-trimetil-2,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 7

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo del Ejemplo de referencia 3	12,0% en peso (en términos de contenido sólido)
1,3-propanodiol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (II-1) en la Tabla 1	2,0% en peso
2-etil-2,3-hexanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 8 (Ejemplo comparativo 3)

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Dispersión de negro de carbón 1 tratada con compuesto diazo del Ejemplo de referencia 5	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
1,4-butanodiol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
N-metil-2-pirrolidona	2,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (II-2) en la Tabla 1	2,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Emulsión	3,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 9

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

<b>Partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina del Ejemplo de referencia 1</b>	<b>15,0% en peso (en términos de contenido sólido)</b>
<b>1,5-pentanodiol</b>	<b>15,0% en peso</b>
<b>Glicerol</b>	<b>15,0% en peso</b>
<b>N-hidroxiethyl-2-pirrolidona</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>Tensioactivo del Ejemplo (II-3)</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>2-etil-1,3-hexanodiol</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>Proxel LV (agente antiséptico)</b>	<b>0,2% en peso</b>
<b>Agua de intercambio iónico</b>	<b>resto</b>

### Tinta 10

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

<b>Partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona del Ejemplo de referencia 2</b>	<b>15,0% en peso (en términos de contenido sólido)</b>
<b>1,6-hexanodiol</b>	<b>22,5% en peso</b>
<b>Glicerol</b>	<b>7,5% en peso</b>
<b>2-pirrolidona</b>	<b>3,0% en peso</b>
<b>Tensioactivo del Ejemplo (II-4)</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>Proxel LV (agente antiséptico)</b>	<b>0,2% en peso</b>
<b>Agua de intercambio iónico</b>	<b>resto</b>

### Tinta 11

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

<b>Partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo del Ejemplo de referencia 3</b>	<b>15,0% en peso (en términos de contenido sólido)</b>
<b>2-metil-2,4-pentanodiol</b>	<b>22,5% en peso</b>
<b>Glicerol</b>	<b>7,5% en peso</b>
<b>N-metil-2-pirrolidona</b>	<b>5,0% en peso</b>
<b>Tensioactivo de Fórmula general (III) en la que R es C6, y k es 5</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>2-etil-1,3-hexanodiol</b>	<b>2,0% en peso</b>
<b>Proxel LV (agente antiséptico)</b>	<b>0,2% en peso</b>
<b>Agua de intercambio iónico</b>	<b>resto</b>

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 12

Se preparó una composición de tinta que tenía la siguiente formulación, cuyo pH se ajustó a 9 con una solución acuosa de hidróxido de litio al 10%. La composición se filtró a través de un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro medio de 0,8  $\mu\text{m}$  y se produjo así una composición de tinta objeto.

10

15

20

25

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina del Ejemplo de referencia 1	5,0% en peso
Etilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	5,0% en peso
2-pirrolidona	2,0% en peso
ECTD-3NEX (tensioactivo aniónico, un producto de Nikko Chemicals Co., Ltd.)	1,0% en peso
2-etil-1,3-hexanodiol	2,0% en peso
Emulsión	3,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

30

### Tinta 13

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 12, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

35

40

45

50

55

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquiacridona del Ejemplo de referencia 2	6,0% en peso
Dietilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	5,0% en peso
N-metil-2-pirrolidona	2,0% en peso
ECTD-6NEX (tensioactivo aniónico, un producto de Nikko Chemicals Co., Ltd.)	1,0% en peso
2,2,4-trimetil-2,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

60

65

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 14

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 12, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo del Ejemplo de referencia 3	5,0% en peso
Trietilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	5,0% en peso
N-hidroxietil-2-pirrolidona	2,0% en peso
Dispanol TOC (tensioactivo no iónico, un producto de NOF Corporation)	1,0% en peso
2-etil-1,3-hexanodiol	2,0% en peso
Emulsión	3,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 15 (Ejemplo comparativo 4)

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 1, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

Dispersión de negro de carbón 1 tratada con compuesto diazo del Ejemplo de referencia 5	4,0% en peso (en términos de pigmento contenido sólido)
Etilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	5,0% en peso
2-pirrolidona	2,0% en peso
ECTD-6NEX (tensioactivo aniónico, un producto de Nikko Chemicals Co., Ltd.)	1,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	Resto

En la Tabla 2 a continuación se muestran las concentraciones del pigmento, concentraciones del agente humectante y la viscosidad de tinta de las composiciones de tinta de las Tintas 1 a 15.

# ES 2 298 424 T3

TABLA 2

		Concentración sólida de pigmento (% en peso )	Concentración de agente humectante (% en peso )	Viscosidad mPa·seg (25°C)	
5  10	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN	8,0	30,0	6,3
		Tinta 2 MAG	8,0	40,0	7,6
		Tinta 3 AMA	8,0	30,0	6,1
		Tinta 4 NEG	8,0	30,0	8,1
15	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	12,0	30,0	8,9
		Tinta 6 MAG	12,0	30,0	9,6
		Tinta 7 AMA	12,0	30,0	9,2
		Tinta 4 NEG	8,0	30,0	8,1
20	Juego de tintas 3	Tinta 9 CIAN	15,0	30,0	9,3
		Tinta 10 MAG	15,0	30,0	10,3
		Tinta 11 AMA	15,0	30,0	9,6
		Tinta 8 NEG (autodispersable)	8,0	30,0	8,4
25	Juego de tintas 4	Tinta 12 CIAN	5,0	20,0	2,6
		Tinta 13 MAG	6,0	20,0	2,9
		Tinta 14 AMA	5,0	20,0	2,8
		Tinta 15 NEG (autodispersable)	4,0	20,0	3,2

A continuación, los soportes de grabación y los juegos de tintas 1 a 4 que comprenden tintas cian, magenta, amarilla y negra seleccionadas entre las Tintas 1 a 15 se sometieron a las pruebas siguientes. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

## 1) Nitidez de imagen

(1) Se realizó una impresión en cada uno de los siguientes papeles usando una impresora de inyección de tinta EM-900 (un producto de Seiko Epson Corporation) con una tensión de activación de cabezal, una frecuencia y una anchura de pulso variables. Para tintas de pigmentos de color amarillo, magenta y cian, se imprimió un patrón de impresión con carga del 100%. Para la tinta negra que contenía la tinta negra de la presente invención, se imprimieron caracteres simultáneamente. Se realizó una impresión de un solo paso a Mj de 35 pl, Vj de 20 m/seg, una frecuencia de 1 kHz y una densidad de grabación de 720 ppp.

(2) Se imprimieron imágenes sólidas e imágenes de caracteres según un procedimiento de impresión de un solo paso en las mismas condiciones que en (1) usando una impresora de inyección de tinta IPSIO Jet 300 disponible en Ricoh Company, Limited con una tensión de activación de cabezal, una frecuencia y una anchura de impulsos variables.

Después de secar las imágenes impresas, se observaron visualmente el corrimiento en el límite entre dos colores y el corrimiento de imagen y se evaluaron según los criterios. Se alternó cinco veces un contador de reloj fijo con una tela de algodón, y se determinó la resistencia al rayado de la parte de imagen de caracteres basándose en el grado de coloración de la tela de algodón.

## Criterios

### *Corrimiento entre dos colores*

Excelente: Impresión nítida sin corrimiento

Bueno: Escaso corrimiento

## ES 2 298 424 T3

Correcto: Algo de corrimiento por expansión de la tinta

Fallo: Corrimiento importante con perfil de caracteres borroso

5

### *Propiedad de secado de la imagen*

10 Se apretó un papel de filtro sobre la imagen impresa en condiciones predeterminadas, y se determinó el tiempo hasta que la tinta dejó de transferirse al papel de filtro. Se evaluó la propiedad de secado de la imagen como Fallo cuando duró 5 minutos o más.

### *Resistencia al rayado*

15 Excelente: La tela de algodón está muy coloreada.

Buena: La tela de algodón está ligeramente coloreada.

20 Correcta: La tela de algodón está claramente colorada.

Fallo: La tela de algodón está densamente coloreada.

### *Brillo de imagen*

25

El brillo de la imagen se determinó por observación visual.

Excelente: Excelente

30

Bueno: Bueno

Correcto: Algo inferior

35

Fallo: Inferior

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

[Tabla 3-1]

	Soporte de grabación	Juego de tintas	Tinta	Corrimiento entre dos colores	Uniformidad en imagen sólida	Propiedad de secado
	Soporte de grabación 1 (pico de curva de distribución de radio de poro: 44)	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN Tinta 2 MAG Tinta 3 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>
	Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN Tinta 2 MAG Tinta 3 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>
	Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN Tinta 6 MAG Tinta 7 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>
	Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 3	Tinta 9 CIAN Tinta 10 MAG Tinta 11 AMA Tinta 8 NEG (Ejemplo comparativo 3)	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>

[Tabla 3-2]

Soporte de grabación	Juego de tintas	Tinta	Corrimiento entre dos colores	Uniformidad en imagen sólida	Propiedad de secado
Soporte de grabación 3 (pico de curva de distribución de radio de poro: 8)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 6 MAG	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 7 AMA	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 4 NEG	Excelente	Excelente	1 seg>
Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 4	Tinta 12 CIAN	Correcto	Correcto	1 seg>
		Tinta 13 MAG	Correcto	Correcto	1 seg>
		Tinta 14 AMA	Correcto	Correcto	1 seg>
		Tinta 15 NEG	Fallo	Fallo	1 seg>
		(Ejemplo comparativo 4)	Fallo	Fallo	1 seg>
Soporte de grabación 4 (pico de curva de distribución de radio de poro: 4)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 6 MAG	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 7 AMA	Excelente	Excelente	1 seg>
		Tinta 4 NEG	Excelente	Excelente	1 seg>
Ej. Comp. 1 Soporte de grabación 5	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Correcto	Fallo	Fallo
		Tinta 6 MAG	Correcto	Fallo	Fallo
		Tinta 7 AMA	Correcto	Fallo	Fallo
		Tinta 4 NEG	Correcto	Fallo	Fallo

[Tabla 3-3]

	Soporte de grabación	Juego de tintas	Tinta	Resistencia al rayado	Densidad de imagen	Brillo de imagen
Soporte de grabación 1 (pico de curva de distribución de radio de poro: 44)	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN	Excelente	1,68	Correcto	
Tinta 2 MAG		Excelente	1,02	Correcto		
Tinta 3 AMA		Excelente	0,96	Correcto		
Tinta 4 NEG		Excelente	1,53	Correcto		
Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 2	Tinta 1 CIAN	Excelente	1,96	Bueno	
Tinta 2 MAG		Excelente	1,18	Bueno		
Tinta 3 AMA		Excelente	1,04	Bueno		
Tinta 4 NEG		Excelente	1,65	Bueno		
Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 3	Tinta 5 CIAN	Excelente	2,02	Bueno	
Tinta 6 MAG		Excelente	1,22	Bueno		
Tinta 7 AMA		Excelente	1,06	Bueno		
Tinta 4 NEG		Excelente	1,72	Bueno		
Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 3	Tinta 9 CIAN	Buena	1,95	Bueno	
Tinta 10 MAG		Buena	1,20	Bueno		
Tinta 11 AMA		Buena	1,04	Bueno		
Tinta 8 NEG (Ejemplo comparativo 3)		Fallo	1,48	Fallo		

[Tabla 3-4]

	Soporte de grabación	Juego de tintas	Tinta	Resistencia al rayado	Densidad de imagen	Brillo de imagen
	Soporte de grabación 3 (pico de curva de distribución de radio de poro: 8)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Excelente	2,15	Excelente
			Tinta 6 MAG	Excelente	1,30	Excelente
			Tinta 7 AMA	Excelente	1,18	Excelente
			Tinta 4 NEG	Excelente	1,85	Excelente
	Soporte de grabación 2 (pico de curva de distribución de radio de poro: 19)	Juego de tintas 4	Tinta 12 CIAN	Correcto	1,90	Bueno
			Tinta 13 MAG	Correcto	1,18	Bueno
			Tinta 14 AMA	Correcto	1,01	Bueno
			Tinta 15 NEG (Ejemplo comparativo 4)	Fallo	1,42	Fallo
	Soporte de grabación 4 (pico de curva de distribución de radio de poro: 4)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Buena	2,08	Excelente
			Tinta 6 MAG	Buena	1,25	Excelente
			Tinta 7 AMA	Buena	1,16	Excelente
			Tinta 4 NEG	Buena	1,76	Excelente
Ej. Comp. 1	Soporte de grabación 5	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Fallo	1,70	Bueno
			Tinta 6 MAG	Fallo	1,03	Bueno
			Tinta 7 AMA	Fallo	0,96	Bueno
			Tinta 4 NEG	Fallo	1,62	Bueno

[Tabla 4]

	SopORTE de grabación	Juego de tintas	Tinta	Corrimiento entre dos colores	Uniformidad en imagen sólida	Propiedad de secado	Resistencia al rayado
	SopORTE de grabación 6 (pico de curva de distribución de radio de poro: 8)	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN Tinta 2 MAG Tinta 3 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>	Buena Buena Buena Buena
	SopORTE de grabación 7 (pico de curva de distribución de radio de poro: 3)	Juego de tintas 1	Tinta 1 CIAN Tinta 2 MAG Tinta 3 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>	Excelente Excelente Excelente Excelente
	SopORTE de grabación 7 (pico de curva de distribución de radio de poro: 3)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN Tinta 6 MAG Tinta 7 AMA Tinta 4 NEG	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>	Excelente Excelente Excelente Excelente
	SopORTE de grabación 7 (pico de curva de distribución de radio de poro: 3)	Juego de tintas 3	Tinta 9 CIAN Tinta 10 AG Tinta 11 AMA Tinta 8 NEG (Ej. Comp. 3)	Excelente Excelente Excelente Excelente	Excelente Excelente Excelente Excelente	1 seg> 1 seg> 1 seg> 1 seg>	Buena Buena Buena Fallo

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

[Tabla 4, cont.]

	Soporte de grabación	Juego de tintas	Tinta	Corrimiento entre dos colores	Uniformidad en imagen sólida	Propiedad de secado	Resistencia al rayado
	Soporte de grabación 8 (pico de curva de distribución de radio de poro: 6)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 6 MAG	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 7 AMA	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 4 NEG	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
	Soporte de grabación 7 (pico de curva de distribución de radio de poro: 3)	Juego de tintas	Tinta 12 CIAN	Correcto	Correcta	1 seg>	Buena
			Tinta 13 MAG	Correcto	Correcta	1 seg>	Buena
			Tinta 14 AMA	Correcto	Correcta	1 seg>	Buena
			Tinta 15 NEG (Ej. Comp. 4)	Fallo	Fallo	1 seg>	Fallo
	Soporte de grabación 10 (pico de curva de distribución de radio de poro: 3)	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 6 MAG	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 7 AMA	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
			Tinta 4 NEG	Excelente	Excelente	1 seg>	Excelente
Ej. Comp. 2	Soporte de grabación 9	Juego de tintas 2	Tinta 5 CIAN	Correcto	Fallo	Fallo	Fallo
			Tinta 6 MAG	Correcto	Fallo	Fallo	Fallo
			Tinta 7 AMA	Correcto	Fallo	Fallo	Fallo
			Tinta 4 NEG	Correcto	Fallo	Fallo	Fallo

## ES 2 298 424 T3

Se imprimió una imagen en el Soporte de grabación 10 que tenía una capa porosa en una película ópticamente transparente de poli(tereftalato de etileno) usando el Juego de tintas 2. La imagen impresa se proyectó usando un retroproyector (RP) para encontrar que la imagen proyectada era nítida y uniforme. Esto se debe probablemente a que la capa porosa tiene poros finos y altamente transparentes, la emulsión de polímero en la tinta contiene partículas con un pequeño diámetro de partícula y la luz se difunde en menor proporción, y a que la tinta es absorbida rápidamente para evitar así la irregularidad. El Soporte de grabación 10 tenía una veladura del 6,2% y tenía una alta transparencia óptica como un soporte de grabación que tiene una capa porosa.

### 10 Ejemplo de referencia 6

#### *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero azul según el procedimiento del Ejemplo de preparación 3 descrito en el documento JP-A nº 2001-139.849.

Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 93 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

### 20 Ejemplo de referencia 7

#### *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero de color rojo violáceo (magenta) por el procedimiento del Ejemplo de referencia 6, con la salvedad de que se usó Pigmento Rojo 122 en lugar del pigmento de ftalocianina. Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 127 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

### 30 Ejemplo de referencia 8

#### *Preparación de Dispersión de partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo*

Se preparó una dispersión de partículas finas de polímero amarilla por el procedimiento del Ejemplo de referencia 6, con la salvedad de que se usó Pigmento Amarillo 74 en lugar del pigmento de ftalocianina. Las partículas finas de polímero tenían un diámetro medio de partícula (D50%) de 76 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

### 40 Ejemplo comparativo de referencia 1

#### *Dispersión de negro de carbón 2 tratado con compuesto diazo*

En 750 g de agua se dispersaron 100 g de negro de carbón que tenía un área superficial de 230 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DBP de 70 ml/100-g y 34 g de ácido p-amino-N-benzoico. A continuación, se añadieron gota a gota al mismo 16 g de ácido nítrico y se agitó a 70°C. Cinco minutos más tarde, se añadió una solución de 11 g de nitrito de sodio en 50 g de agua, seguido de agitación durante 1 hora más. Se diluyó 10 veces la suspensión espesa y se centrifugó para eliminar las partículas gruesas. Después de ajustar el pH a 8 a 9 con dietanolamina, se desaló la dispersión y se concentró usando un ultrafiltro y se produjo así una dispersión de negro de carbón que tenía una concentración de pigmento del 15%. La dispersión se filtró a través de un filtro de polipropileno de 0,5 μm y se produjo así Dispersión de negro de carbón 2 que tenía un diámetro medio de partícula (D50%) de 99 nm según se determinó con un Microtrac UPA.

55

60

65

## ES 2 298 424 T3

### Tinta 16

Se preparó una composición de tinta que tenía la siguiente formulación, cuyo pH se ajustó a 9 con una solución acuosa de hidróxido de litio al 10%. La composición se filtró a través de un filtro de membrana que tenía un diámetro de poro medio de 0,8  $\mu\text{m}$  y se produjo así una composición de tinta objeto.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de ftalocianina del Ejemplo de referencia 6	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
Trietilenglicol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-1) en la Tabla 1	2,0% en peso
2-etil-1,3-hexanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 17

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 16, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento de dimetilquinacridona del Ejemplo de referencia 7	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
Propilenglicol	30,0% en peso
Glicerol	10,0% en peso
N-metil-2-pirrolidona	2,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-2) en la Tabla 1	2,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Tinta 18

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 16, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de litio.

Partículas finas de polímero que contiene pigmento amarillo monoazo del Ejemplo de referencia 8	8,0% en peso (en términos de contenido sólido)
1,3-butanodiol	22,5% en peso
Glicerol	7,5% en peso
2-pirrolidona	5,0% en peso
Tensioactivo del Ejemplo (I-4) en la Tabla 1	2,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

## ES 2 298 424 T3

### Tinta comparativa 1

Se preparó una composición de tinta por el procedimiento de Tinta 16, con la salvedad de que se usó la siguiente composición y se ajustó el pH a 9 con hidróxido de sodio.

5

10

15

20

25

Dispersión de negro de carbón 2 tratada con compuesto diazo del Ejemplo comparativo de referencia 1	4,0% en peso (en términos de pigmento contenido sólido)
Etilenglicol	15,0% en peso
Glicerol	5,0% en peso
2-pirrolidona	2,0% en peso
ECTD-6NEX (tensoactivo aniónico, un producto de Nikko Chemicals Co., Ltd.)	1,0% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	2,0% en peso
Proxel LV (agente antiséptico)	0,2% en peso
Agua de intercambio iónico	resto

### Soporte 1

30

Se preparó una composición de recubrimiento para capa de recepción de tinta que tenía la siguiente composición, se aplicó a un papel estucado de resina para una cantidad de recubrimiento en seco de 20 g/m<sup>2</sup>, se secó y se produjo así el Ejemplo de soporte 1 que tenía un brillo a 60 grados de 20 y una uniformidad Beck de 747 segundos.

35

40

Aerosil 380 (sílice en fase gaseosa, un producto de Nippon Aerosil Co., Ltd.)	100 partes
Poli(alcohol vinílico)	20 partes
Ácido bórico	4 partes

45

### Soporte comparativo 2

Se preparó Soporte comparativo 2 aplicando una composición de recubrimiento para capa de recepción de tinta que tenía la siguiente composición a un poli(tereftalato de etileno) (PET) para una cantidad de recubrimiento en seco de 20 g/m<sup>2</sup> y secando la capa aplicada. El Soporte comparativo 2 tenía un brillo a 60 grados de 85 y una uniformidad Beck de 20 segundos.

50

55

60

Poli(alcohol vinílico)	60 partes
Polivinilpirrolidona	20 partes
Polímero catiónico	10 partes
Partículas de sílice (diámetro medio de partícula: aproximadamente 1 µm)	1 parte

A continuación, se sometieron las Tintas 16 a 18 y la Tinta comparativa 1 a las siguientes pruebas.

65

1) *Nitidez de imagen*

(1) Se realizó una impresión en cada uno de los siguientes papeles usando una impresora de inyección de tinta EM-900 (un producto de Seiko Epson Corporation) con una tensión de activación de cabezal, una frecuencia y una anchura de pulso variables. Para tintas de pigmentos de color amarillo, magenta y cian, se imprimió un patrón de impresión con carga del 100%. Para la tinta negra que contenía la tinta negra de la presente invención, se imprimieron caracteres simultáneamente. Se realizó una impresión de un solo paso a Mj de 35 pl, Vj de 20 m/seg, una frecuencia de 1 kHz y una densidad de grabación de 360 ppp.

Un compuesto K que comprende imágenes superpuestas formadas por las Tintas 16, 17 y 18 en el Soporte 1 se observó visualmente como negro. El área de imagen tenía un brillo de 30 y mostró propiedades de buena resistencia a la luz y excelente fijación de imagen en una prueba de reloj. En contraste, una imagen formada por las mismas tintas pero en el Soporte comparativo 2 mostró propiedades deterioradas de fijación de imagen en la prueba de reloj.

Una imagen formada a partir de las tintas comparativas en el Soporte 1 también mostró propiedades deterioradas de fijación de imagen en la prueba de reloj.

**Aplicabilidad industrial**

Como se ilustra específicamente en detalle anteriormente, los soportes de grabación para su uso en el procedimiento de grabación por inyección de tinta de la presente invención tienen cada uno una o más capas porosas que contienen partículas inorgánicas en un sustrato, tienen una estructura porosa o con huecos de la capa porosa de partículas inorgánicas, se corresponden con las propiedades físicas de la tinta y pueden absorber la tinta satisfactoriamente. Así, pueden producirse imágenes uniformes con buena propiedad de secado. La capa porosa de partículas inorgánicas tiene alta afinidad por el polímero de vinilo, el polímero de poliéster o polímero de poliuretano para su uso como el polímero que constituye la emulsión de polímero en la tinta y exhibe suficiente acción como aglutinante del colorante para conseguir así excelente resistencia al rayado de las imágenes grabadas. Cuando la capa porosa superior del soporte de grabación tiene una estructura de poros con un pico en una curva de distribución de radio de poro a 20 nm o menos, pueden producirse imágenes nítidas y brillantes con alta densidades.

La presente invención proporciona el cartucho del líquido de grabación que contiene un líquido de grabación que puede producir imágenes con buenas propiedades, alta fiabilidad y alta seguridad, y el aparato de grabación que tiene el cartucho.

Debido a la interacción entre el poliol que tiene de 8 a 11 átomos de carbono y el tensioactivo (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI), la tinta puede tener una tensión superficial de 40 mN/m o menos, puede fijarse rápidamente a casi todos los soportes de grabación y tiene buena resistencia al marcado, incluso cuando contiene el 8% en peso o más de las partículas finas de polímero en términos de contenido sólido y tiene por ello una alta viscosidad de 8,0 mPa·seg o más. Además, la composición de tinta tiene mayor capacidad de humectación con el elemento del cabezal y muestra así capacidad mejorada de descarga de burbujas, responsabilidad de frecuencia mejorada y estabilidad de descarga mejorada significativamente.

Usando al menos un agente humectante seleccionado entre glicerol, 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano y trimetiloletano, la composición de tinta de la presente invención induce menos obstrucción de las boquillas y puede producir impresiones más estables incluso cuando es una tinta altamente viscosa que tiene una alta concentración de pigmento, en contraste con las tintas altamente viscosas convencionales que tienen una alta concentración de pigmento.

Usando al menos un agente humectante seleccionado entre glicerol, 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano y trimetiloletano, la composición de tinta de la presente invención puede almacenarse significativamente de manera estable incluso cuando es una tinta altamente viscosa que tiene una alta concentración de pigmento, en contraste con las tintas altamente viscosas convencionales que tienen una alta concentración de pigmento.

El juego de tintas de la presente invención puede producir imágenes de alta calidad equivalente a las formadas por impresoras láser sustancialmente sin corrimiento del color entre el negro y otros colores, por el uso en combinación de las tintas de color que tienen las configuraciones anteriores y la tinta negra que contiene un negro de carbón autodispersable en lugar de los colorantes de las configuraciones anteriores.

La presente invención proporciona también el cartucho del líquido de grabación que contiene el líquido de grabación que puede producir imágenes con buenas propiedades de penetración o permeación y alta fiabilidad y seguridad, y el aparato de grabación que tiene el cartucho.

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta que comprende la etapa de aplicar una tinta a la superficie de un soporte de grabación según información de grabación,
- en el que el soporte de grabación comprende:
- un sustrato y
- 10 al menos una capa de recepción de tinta porosa dispuesta en o encima del sustrato, comprendiendo la capa de recepción de tinta partículas inorgánicas que tienen un área superficial específica de BET de 150 m<sup>2</sup>/g o más; y
- en el que la tinta comprende:
- 15 una emulsión de polímero que contiene partículas finas de polímero que tienen un colorante insoluble o difícilmente soluble en agua,
- al menos un agente humectante,
- 20 un poliol o éter glicol que tiene de 8 a 11 átomos de carbono,
- un tensioactivo aniónico o no iónico,
- 25 un disolvente orgánico soluble en agua, y
- agua, en el que la tinta tiene una tensión superficial de 40 mN/m o menos a 25°C.
- 30 2. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que la tinta tiene una viscosidad de 5 mPa·seg o más a 25°C.
- 35 3. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la tinta comprende, en términos de contenido sólido, del 8% en peso al 20% en peso de la emulsión de polímero que contiene el colorante.
- 40 4. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la emulsión de polímero que contiene el colorante en la tinta tiene un diámetro medio de partícula de 0,16 μm o menos.
- 45 5. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad máxima de la tinta aplicada al soporte de grabación es 40 g/m<sup>2</sup> o menos, y una imagen formada por la tinta en el soporte de grabación tiene un brillo a 60 grados de 10 a 80.
- 50 6. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente humectante se selecciona entre el grupo constituido por glicerol, 1,3-butanodiol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, propilenglicol, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilopropano y trimetiloletano.
- 55 7. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero que constituye la emulsión de polímero en la tinta es uno entre un polímero de vinilo y un polímero de poliéster.
- 60 8. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la tinta contiene el agente humectante en una cantidad del 10% en peso al 50% en peso.
- 65 9. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la proporción de pesos [(agente humectante)/(contenido sólido en emulsión)] entre el agente humectante y el contenido sólido de la emulsión de polímero en la tinta es de 2 a 5.
10. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la tinta tiene una viscosidad de 8 a 20 mPa·seg a 25°C.
11. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono es 2-etil-1,3-hexanodiol.
12. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el poliol o éter glicólico que tiene de 8 a 11 átomos de carbono es 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

## ES 2 298 424 T3

13. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas en la capa porosa tienen un diámetro medio de partícula primaria en número de un nanómetro a treinta y tantos nanómetros y contienen partículas que tienen un diámetro de partícula primaria de menos de 1 nm en un contenido de menos del 10% en número y partículas que tienen un diámetro de partícula primaria de más de 30 nm en un contenido de menos del 5% en número.
14. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 y 13, en el que la capa porosa comprende una resina aglutinante para unir las partículas inorgánicas en una cantidad del 5% en peso al 50% en peso a la cantidad de las partículas inorgánicas.
15. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 13 y 14, en el que la capa porosa tiene un grosor de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .
16. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 13, 14 y 15, en el que las partículas en la capa porosa comprenden uno entre sílice y alúmina.
17. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 13, 14, 15 y 16, en el que la capa porosa comprende:
- una capa porosa de una alúmina hidratada, y
- otra capa porosa que contiene las partículas inorgánicas dispuestas en o encima de la capa porosa de alúmina hidratada.
18. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 13, 14, 15, 16 y 17, en el que la capa porosa superior del soporte de grabación tiene un pico en una curva de distribución de radio de poro a 20 nm o menos.
19. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 13, 14, 16, 17 y 18, en el que la capa porosa superior del soporte de grabación tiene una uniformidad Beck de 300 segundos o más.
20. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 que comprende la etapa de eyectar la tinta del juego de soporte de grabación de tinta usado en el procedimiento de grabación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 según una señal de grabación para producir así una imagen en el soporte de grabación del juego de soporte de grabación de tinta.
21. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende además la aplicación de energía calorífica a la tinta para descargar así la tinta.
22. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende además la aplicación energía mecánica a la tinta para descargar así la tinta.
23. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que la tinta comprende tintas de varios colores que incluyen al menos cian, magenta y amarillo, y en el que se forma una imagen a todo color en el soporte de grabación usando la tinta.
24. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que la tinta comprende tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo, y en el que se forma una imagen acromática sin usar una tinta negra.
25. Un procedimiento de grabación por inyección de tinta según una de las reivindicaciones 23 y 24, que comprende además las etapas de:
- eyectar las tintas de varios colores incluyendo al menos cian, magenta y amarillo según una señal de grabación, y
- mezclar al menos parte de las tintas de color en el soporte de grabación, en el que las tintas de color se aplican en orden creciente de claridad para formar una imagen en una parte de color mixta.
26. Un aparato de grabación por inyección de tinta que comprende:
- un recipiente de tinta o cartucho de tinta para un procedimiento de grabación por inyección de tinta en un soporte de grabación según las reivindicaciones 1 a 25; y
- un cabezal o unidad de grabación para descargar una tinta como gotitas,
- en el que la tinta que se alojará en el recipiente de tinta o cartucho de tinta es la tinta usada en el procedimiento de grabación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

## ES 2 298 424 T3

27. Un juego de soporte de grabación por inyección de tinta que comprende el soporte de grabación y la tinta definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, que es para su uso en el procedimiento de grabación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

5 28. Una grabación que se graba por el procedimiento de grabación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

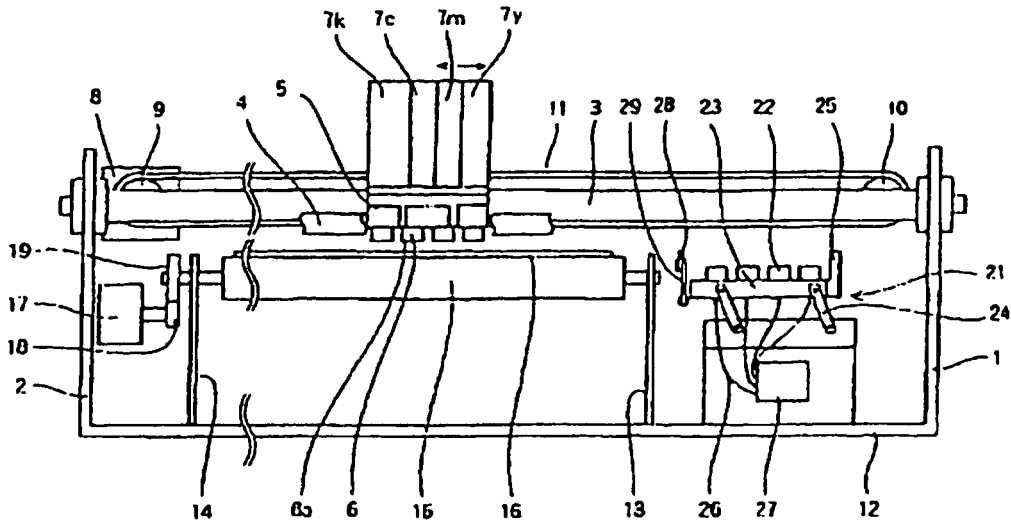


FIG. 2

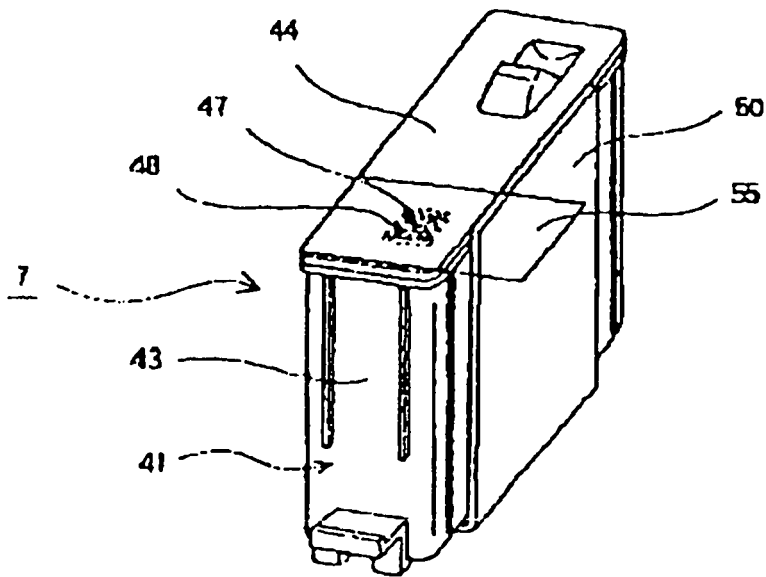


FIG. 3

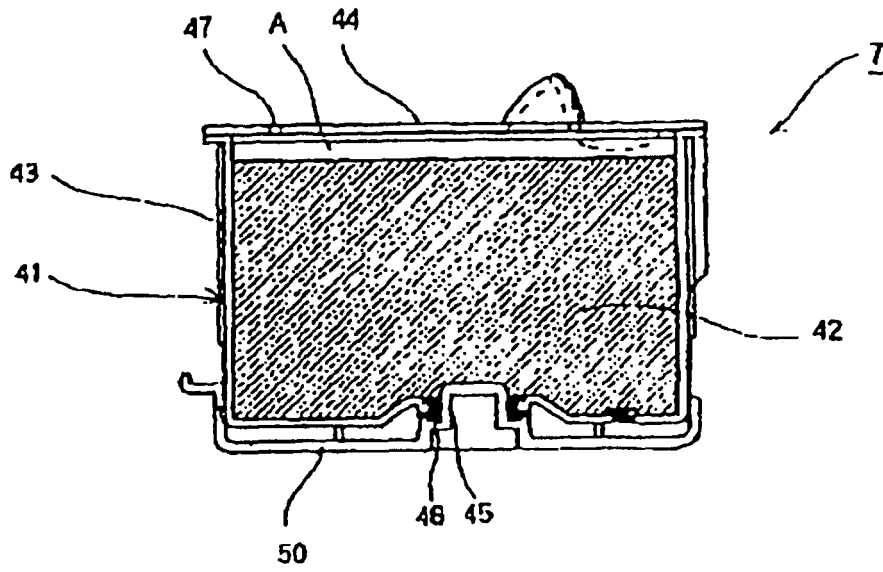


FIG. 4

