



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 989**

51 Int. Cl.:
C09B 67/00 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06851555 .0**
96 Fecha de presentación : **28.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1960477**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Pigmentos amarillos y dispersiones del pigmento no acuosas novedosos.**

30 Prioridad: **28.11.2005 EP 05111356**
13.12.2005 US 749792 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2011

73 Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es: **Deroover, Geert y**
Gillier, Jan

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 989 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

Pigmentos Amarillos y Dispersiones del Pigmento No Acuoso Novedosos

5 Campo Técnico

La presente invención se refiere a pigmentos azoicos de superficie modificada y a dispersiones de pigmentos no acuosos y tintas para la inyección de tinta pigmentadas que comprenden estos pigmentos. La invención también se refiere a un método para la preparación del pigmento y sus dispersiones de pigmentos no acuosos.

10

Técnica Anterior

Las dispersiones de pigmentos se elaboran utilizando un dispersante. Un dispersante es una sustancia para promover la formación y la estabilización de una dispersión de partículas de pigmento en un medio de dispersión. Los dispersantes son generalmente sustancias tensioactivas que tienen una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante reduce sustancialmente la energía de dispersión requerida. Las partículas de pigmento dispersadas pueden tener una tendencia a la reaglomeración después de la operación de dispersión, debido a las fuerzas de atracción mutua. El uso de dispersantes también contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmento.

15

20

El dispersante tiene que cumplir particularmente fuertes requerimientos cuando se utiliza para tintas para inyección de tinta. La propia dispersión inadecuada manifiesta a medida que aumenta la viscosidad en los sistemas líquidos, pérdida de brillo y/o cambios de color. Por otra parte, se requiere una dispersión de las partículas de pigmento particularmente buena para asegurar el paso libre de obstáculos de las partículas de pigmento a través de las boquillas del cabezal de impresión en una impresora de inyección de tinta, que tienen usualmente solo unos pocos micrómetros de diámetro. Por añadidura, la aglomeración de las partículas de pigmento y el bloqueo asociado de las boquillas de la impresora tiene que ser evitado en los periodos de espera de la impresora.

25

30

Muchos dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula los denominados grupos ancla, que se adsorben sobre los pigmentos que se van a dispersar. En una parte separada espacialmente de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas prominentes con lo que las partículas de pigmento se hacen compatibles con el medio de dispersión, es decir se estabilizan.

35

En las tintas acuosas para inyección de tinta, los dispersantes poliméricos contienen generalmente grupos ancla hidrófobos que exhiben una alta afinidad por la superficie del pigmento y cadenas poliméricas hidrófilas para la estabilización de los pigmentos en la dispersión de medio acuoso.

40

La preparación de buenas dispersiones térmicamente estables con partículas submicrónicas es más difícil para las tintas para inyección de tinta no acuosas, tales como las basadas en disolvente, las basadas en aceite y las tintas curables mediante radiación para la inyección de tinta. Los pigmentos son especialmente difíciles de dispersar cuando tienen una superficie no polar.

45

Estos problemas han conducido al diseño de dispersantes poliméricos muy específicos donde los grupos ancla son derivados de pigmentos. Por ejemplo, el documento EP 0763378 A (TOYO INK) describe una composición de pigmento que comprende un agente dispersante de pigmento de tipo no acuoso que tiene una porción que tiene una alta afinidad por un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un tinte orgánico, antraquinona y acridona solo en el extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero seleccionado entre un polímero de uretano lineal y un polímero acrílico lineal, y un pigmento.

50

Otro enfoque para dispersar pigmentos con superficies no polares en medios de dispersión no acuosos es cambiar la superficie a una superficie más polar por medio de la adición de compuestos conocidos como sinergistas de dispersión. Un sinergista de dispersión es un compuesto que promueve la adsorción del dispersante polimérico sobre la superficie del pigmento. Se sugiere que el sinergista debe poseer la estructura del pigmento sustituida con uno o más grupos ácido sulfónico o sus sales de amonio.

55

El documento US 4461647 (ICI) describe una dispersión de un pigmento en un líquido orgánico que contiene un compuesto disazoico asimétrico insoluble en agua que comprende un grupo divalente central libre de sustituyentes ácidos y otros sustituyentes iónicos conectado a través de grupos azo a dos grupos terminales monovalentes caracterizado porque un grupo terminal, el primero, está libre de sustituyentes ácidos y otros sustituyentes iónicos y el otro grupo terminal, el segundo, porta un solo grupo sal de ácido sustituido con amonio.

60

El documento US 4057436 (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos que utilizan agentes dispersantes poliméricos o resinosos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado donde hay entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos 3 cadenas ancladas al átomo de N del ión amonio sustituido.

65

El documento US 6641655 (AVECIA) describe el uso de una sal de amonio dicuaternaria de un ácido coloreado como agente fluidificante donde el catión amonio dicuaternario contiene dos o más átomos de nitrógeno.

5 Si bien estos sinergistas de dispersión funcionan bien para algunos, muchos otros pigmentos no pueden ser dispersados hasta una calidad aceptable en un medio no acuoso. Este es el caso de los pigmentos azoicos amarillos, tales como el Pigmento I.C. Amarillo 120, el Pigmento I.C. Amarillo 155, el Pigmento I.C. Amarillo 175 y el Pigmento I.C. Amarillo 213, para los que es difícil obtener dispersiones de pigmentos no acuosas estables, especialmente tintas no acuosas estables para inyección de tinta.

10 Se han investigado diversas técnicas de modificación de la superficie de un pigmento coloreado. El documento GB 1080115 (KOEGE KEMISK VAERK) describe pigmentos fácilmente dispersables que tienen alta resistencia a la floculación, que se producen poniendo en contacto el pigmento en presencia de agua con 8 a 25% de una amina alifática de cadena larga presente total o parcialmente como base libre, y después de eso secando el pigmento.

15 En el documento US 4220473 (SUN CHEMICAL), se mejoran las propiedades de los pigmentos de azoarilamida tratándolos con amidas basadas en ácidos diméricos.

20 El pigmento bruto después de la síntesis necesita usualmente tratamiento adicional para purificar el pigmento. En el documento US 4370269 (HOECHST), el pigmento monoazoico se purifica simplemente por medio de lavado con agua.

25 El documento US 4124582 (HOECHST) describe un procedimiento para la purificación de pigmentos azoicos, donde el pigmento bruto se agita durante alguno tiempo en una suspensión alcalina acuosa en un intervalo de pH de 9 a 12, preferiblemente de 11 a 12, a temperaturas entre 20 a 80 °C y con posterioridad el pigmento bruto se separa mediante filtración y se lava hasta la neutralidad. Los pigmentos tratados por medio de este procedimiento muestran una tonalidad más clara y más brillante y exudan más rápido cuando se incorporan a un material termoplástico que los pigmentos no tratados.

30 Esta última etapa de lavado y secado de los pigmentos es referida usualmente por los fabricantes de pigmentos como la etapa de "Acabado" del pigmento. El documento US 2006167236 (CLARIANT) describe un procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos, que tienen algún parecido con el Pigmento I.C. Amarillo 155, sometiendo el producto de acoplamiento azoico a un acabado en al menos un disolvente orgánico en presencia de una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos y alcóxidos de metales alcalinos, o en una disolución acuosa que contiene al menos un disolvente orgánico, a pH≥9 alcalino.

35 Para una calidad de imagen constante, las tintas para inyección de tinta requieren una estabilidad de dispersión capaz de soportar altas temperaturas (por encima de 60°C) durante el transporte de la tinta hasta el usuario, la eyección a elevadas temperaturas y los cambios en el medio de dispersión de la tinta para inyección de tinta durante su uso, por ejemplo, evaporación de disolvente y concentraciones crecientes de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

40 Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar tintas pigmentadas para la inyección de tinta que comprenden Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 o Pigmento I.C. Amarillo 213 como pigmento en un medio no acuoso manifestando una alta calidad y estabilidad de la dispersión.

45 **Descripción de la Invención**

Objetos de la invención

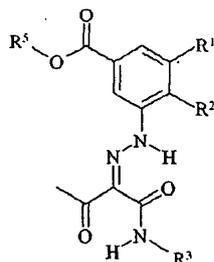
50 Un objeto de la presente invención es proporcionar pigmentos amarillos novedosos para la preparación de dispersiones de pigmentos no acuosas de color amarillo que manifiestan una alta calidad y estabilidad de la dispersión.

55 Los objetos adicionales de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción siguiente.

Compendio de la invención

60 Se ha encontrado que las dispersiones de pigmentos no acuosas con alta calidad y estabilidad de la dispersión se obtuvieron por medio de una modificación específica de los pigmentos amarillos existentes.

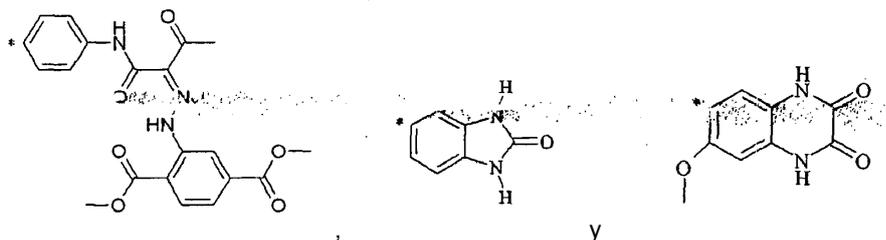
Los objetos de la presente invención se han realizado con un pigmento coloreado que contiene, basándose en el peso total del pigmento, al menos 70,0 % en peso de un primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I),

donde uno de R¹ y R² es hidrógeno y el otro de R¹ y R² representa -COOR⁴;
R⁴ y R⁵ representan metilo;

5 R³ se selecciona del grupo que consiste en:



y

10 representando C* el punto de anclaje de R³ al nitrógeno de la Fórmula (I); y teniendo una superficie del pigmento que comprende entre 2,0 y 30,0 % en peso basándose en el peso total del pigmento de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I), donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el mismo significado que antes con la excepción de que al menos uno de R⁴ y R⁵ representa hidrógeno.

15 Los objetos de la presente invención también se han realizado con un método de preparación de un pigmento coloreado que comprende las etapas de:

- 20 a) proporcionar un medio líquido que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y
b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1) y/o b2):

- 25 b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico -COOR⁴ y -COOR⁵ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;
b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado; y

30 c) eliminar el medio líquido para obtener un pigmento coloreado seco

Los objetos de la presente invención han sido realizados también con un método de preparación de una dispersión de pigmento no acuosa que comprende las etapas de:

- 35 a) proporcionar un medio líquido no acuoso que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y
b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1) y/o b2):

- 40 b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico -COOR⁴ y -COOR⁵ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;
b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado.

45 El documento EP A957136, el documento GB A2356634 y el documento GB A2356866 describen colorantes que portan grupos ácido carboxílico útiles para combinarlos con pigmentos similares adecuados para tintas.

Definiciones

El término "colorante", según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa tintes y pigmentos.

- 5 El término "tinte", según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/L o más en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambiente relacionadas.

10 El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporada a la presente como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambiente relacionadas, que tiene por tanto allí una solubilidad de menos de 10 mg/L.

15 El término "cristal mixto", que es sinónimo de "solución sólida", según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa una mezcla homogénea, sólida de dos o más constituyentes, que puede variar en su composición entre ciertos límites y permanece homogénea. Los cristales mixtos también son referidos como soluciones sólidas. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran en la misma red cristalina, usualmente, pero no siempre, que la de uno de los componentes.

El término "I.C." se utiliza en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura de índice de Color.

- 20 El término "radiación actínica" según se utiliza en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética susceptible de iniciar reacciones fotoquímicas.

25 El término "factor de separación espectral" según se utiliza en la descripción de la presente invención significa el valor obtenido mediante el cálculo de la razón de la absorbancia máxima A_{\max} (medida a la longitud de onda λ_{\max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} determinada a una longitud de onda superior λ_{ref} .

La abreviatura "SSF" se utiliza en la descripción de la presente invención para el factor de separación espectral.

30 El término "alquilo" significa todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo es decir para tres átomos de carbono: n-propilo y isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo etc.

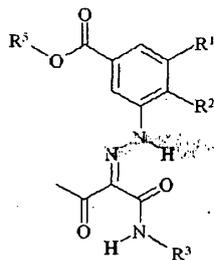
35 El término "grupo carboxilo" según se utiliza en la descripción de la presente invención significa el grupo funcional de ácido carboxílico, es decir -COOH. También se conoce como grupo carboxi.

El término "hidrolización" según se utiliza en la descripción de la presente invención significa la conversión de un grupo éster en un grupo carboxilo.

Pigmentos coloreados

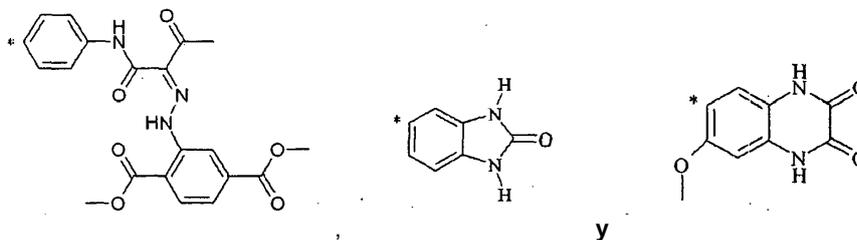
40 Un pigmento coloreado tal como el Pigmento I.C. Amarillo 120 se fabrica usualmente por medio de la diazotación de una amina aromática que comprende dos grupos éster metílico seguido de un acoplamiento con 5-acetoacetilamino benzimidazolona. La diazotación de una mezcla de una amina aromática que comprende dos grupos éster metílico y una pequeña cantidad de una amina aromática que comprende al menos un grupo carboxilo seguido del
45 acoplamiento con 5-acetoacetilamino benzimidazolona conduce a una a cristal mixto donde la mayoría de los compuestos que comprenden al menos un grupo carboxilo se localizarían en la masa del cristal. Con el fin de obtener un aumento sustancial de la cantidad de los compuestos que comprenden al menos un grupo carboxilo sobre la superficie del pigmento, sería necesario utilizar una mezcla que comprende una gran cantidad de una amina aromática que comprende al menos un grupo carboxilo. Sin embargo, esto conduciría a un cambio en las
50 propiedades del pigmento coloreado, tales como la resistencia a la intemperie, la resistencia a los disolventes y la resistencia a un entorno alcalino.

55 Un compuesto que comprende al menos un grupo carboxilo localizado en la masa del cristal mixto no es capaz de mejorar la calidad y la estabilidad de la dispersión. Es esencial que estos compuestos estén presentes sobre la superficie del pigmento en una cantidad específica. Se observaron buena calidad y estabilidad de la dispersión para un pigmento coloreado que contenía, basándose en el peso total del pigmento, al menos 70,0 % en peso de un primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I),

5 donde uno de R¹ y R² es hidrógeno y el otro de R¹ y R² representa -COOR⁴;
 R⁴ y R⁵ representan metilo;
 R³ se selecciona del grupo que consiste en:



y

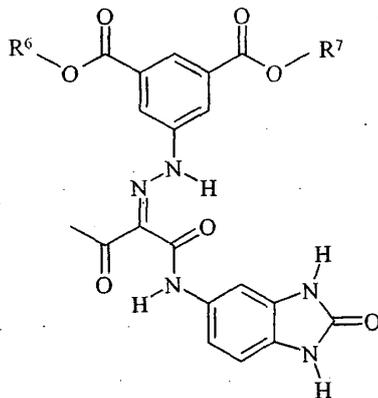
10 representando C* el punto de anclaje de R³ al nitrógeno en la Fórmula (I); y teniendo una superficie del pigmento que comprende entre 2,0 y 30,0 % en peso, basándose en el peso total del pigmento, de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el mismo significado que antes con la excepción de que al menos uno de R⁴ y R⁵ representa hidrógeno.

15 En una realización preferida el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representa preferiblemente al menos 2,5 % en peso, más preferible al menos 3,0 % en peso, más preferiblemente al menos 4,0 % en peso y muy preferiblemente al menos 5,0 % en peso basándose todos en el peso total del pigmento coloreado. El límite superior del segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representa preferiblemente 25,0 % en peso, más preferiblemente a lo sumo 20,0 % en peso y muy preferiblemente a lo sumo 15,0 % en peso basándose todos en el peso total del pigmento coloreado.

25 El primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) en el pigmento coloreado preferiblemente corresponde a la estructura química de un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213.

30 En la realización más preferida el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) es idéntico al primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) con la excepción de que al menos uno de R⁴ y R⁵ representa hidrógeno.

En una realización preferida, el pigmento coloreado tiene un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representado por la Fórmula (I-a):

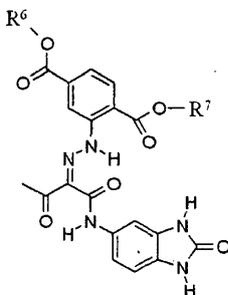


Fórmula (I-a)

35

donde R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que al menos uno de R^6 y R^7 representa hidrógeno, o R^6 y R^7 representan ambos hidrógeno. Muy preferiblemente el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) utilizado con el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-a) tiene la estructura química del Pigmento I.C. Amarillo 120.

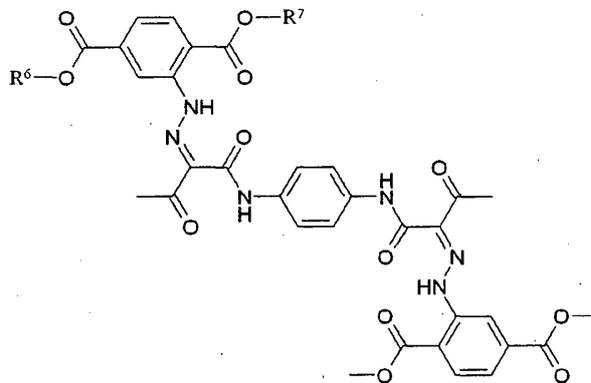
5 En otra realización preferida, el pigmento coloreado tiene un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representado por la Fórmula (I-b):



10 **Fórmula (I-b)**

donde R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que al menos uno de R^6 y R^7 representa hidrógeno, o R^6 y R^7 representan ambos hidrógeno. Muy preferiblemente el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) utilizado con el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-b) tiene la estructura química del Pigmento I.C. Amarillo 175.

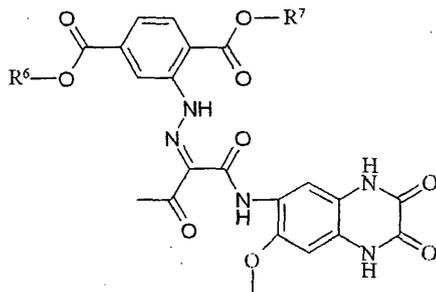
15 En otra realización preferida, el pigmento coloreado tiene un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representado por la Fórmula (I-c):



20 **Fórmula (I-c)**

donde R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que al menos uno de R^6 y R^7 representa hidrógeno, o R^6 y R^7 representan ambos hidrógeno. Muy preferiblemente el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) utilizado con el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-c) tiene la estructura química del Pigmento I.C. Amarillo 155.

25 En otra realización preferida, el pigmento coloreado tiene un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) representado por la Fórmula (I-d):



30 **Fórmula (I-d)**

donde R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que al menos uno de R^6 y R^7 representa hidrógeno, o R^6 y R^7 representan ambos hidrógeno. Muy preferiblemente el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) utilizado con el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-d) tiene la estructura química del Pigmento I.C. Amarillo 213.

También es posible utilizar una mezcla de dos o más segundos compuestos de acuerdo con la Fórmula (I), tal como por ejemplo, una mezcla de los compuestos de acuerdo con la Fórmula (I-a) que comprenden uno y dos grupos carboxilo. También se puede utilizar una mezcla de dos o más segundos compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) que difieren adicionalmente en su estructura química, tal como por ejemplo, una mezcla de segundos compuestos de acuerdo con las Fórmulas (I-a) y (I-d).

Preparación de pigmentos coloreados

El pigmento coloreado de acuerdo con la presente invención se puede preparar de varias maneras tal como hidrolizando uno o dos de los grupos éster metílico $-COOR^4$ y $-COOR^5$ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento, añadiendo el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado o una combinación de ambas. En general, se observó que un grupo éster metílico de un primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) localizado sobre la superficie del pigmento se hidrolizó utilizando un ácido fuerte, tal como H_2SO_4 o HCl. Por otra parte el uso de una base fuerte, tal como NaOH, generalmente incluye la hidrolización de dos grupos éster metílico del primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) sobre la superficie del pigmento. La hidrolización de NaOH está seguida de la adición de un ácido débil, tal como ácido acético, para obtener el grupo o los grupos carboxilo en el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I). El segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) se puede añadir en una solución no acuosa.

Otro método es preparar el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) mediante síntesis. Por ejemplo, el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-d) se puede preparar por medio de diazotación de una amina aromática que comprende al menos un grupo carboxilo seguido de una reacción de acoplamiento con N-(acetoacetil)-7-amino-6-metoxi-2,3-quinoxalinodiona. Este segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I-d) se puede añadir a continuación simplemente tal cual, más preferiblemente en forma de una solución, al medio líquido que comprende el pigmento coloreado que tiene una estructura de acuerdo con el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I), o al medio líquido que comprende un pigmento coloreado que ya ha recibido un tratamiento de hidrolización (parcial).

En una realización preferida el método de preparación de un pigmento coloreado comprende las etapas de:

a) proporcionar un medio líquido que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y

b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1) y/o b2):

b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico $-COOR^4$ y $-COOR^5$ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;

b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado; y

c) eliminar el medio líquido para obtener un pigmento coloreado seco.

En una realización preferida, el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) añadido al medio líquido que comprende el pigmento coloreado tiene un peso molecular menor que el pigmento coloreado.

El pigmento coloreado utilizado en la etapa a) del método para la preparación del pigmento coloreado se puede utilizar en forma de una torta prensada, preferiblemente torta prensada humedecida con agua, o en estado seco, en forma de gránulos o polvo, por ejemplo. En una realización preferida, el pigmento coloreado utilizado en la etapa a) es el pigmento coloreado obtenido directamente después de la síntesis, es decir que todavía no ha sido secado.

El medio líquido utilizado en el método para la preparación del pigmento coloreado puede ser el agua. En una realización preferida el medio líquido es un medio acuoso. En lugar de utilizar un medio líquido acuoso para la preparación del pigmento coloreado, también es posible utilizar un medio líquido no acuoso. Éste se puede utilizar ventajosamente cuando las dispersiones de pigmentos no acuosas o tintas para inyección de tinta no acuosas se tienen que preparar después de eso, evitando de este modo el secado del pigmento.

El método de la invención se lleva a cabo preferiblemente en una suspensión que contiene de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, más preferiblemente de 3 a 17,5% en peso del pigmento coloreado, basándose

en el peso total de la suspensión. Se pueden utilizar cantidades mayores de disolvente, pero esto se puede volver antieconómico. En el caso de cantidades menores de disolvente la agitabilidad de la mezcla se puede deteriorar.

5 Los disolventes orgánicos para el acabado incluyen alcoholes que tienen 1 a 20, especialmente 1 a 10 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanoles, tales como n-butanol, isobutanol y terc-butanol, pentanoles, tales como n-pentanol, y 2-metil-2-butanol, hexanoles, tal como 2-metil-2-pentanol y 3-metil-3-pentanol, heptanoles, tales como 2-metil-2-hexanol y 3-etil-3-pentanol, octanoles, tales como 2,4,4-trimetil-2-pentanol, ciclohexanol; o glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, o glicerol; poliglicoles, tales como polietilenglicoles o polipropilenglicoles; éteres, tales como metilisobutiléter, tetrahidrofurano, dimetoxietano o dioxano; glicol éteres, tales como monoalquiléteres de etilenglicol o de propilenglicol o monoalquiléteres de dietilenglicol, en los que el alquilo puede ser metilo, etilo, propilo, y butilo, butilglicoles o metoxibutanol; monometiléteres de polietilenglicol, especialmente aquellos que tienen una masa molar media de 350 a 550 g/mol, y dimetiléteres de polietilenglicol, especialmente aquellos que tiene una masa molar media de 250 a 500 g/mol; cetonas, tales como acetona, dietilcetona, metilisobutilcetona, metiletilcetona o ciclohexanona; amidos de ácidos alifáticos, tales como formamida, dimetilformamida, N-metilacetamida o N,N-dimetilacetamida; derivados de urea, tales como tetrametilurea; o carboxamidas cíclicas, tales como N-metilpirrolidona, valerolactama o caprolactama; ésteres, tales como ésteres alquílicos C₁-C₆ de ácidos carboxílicos, tales como formiato de butilo, acetato de etilo o propionato de propilo; o glicoléteres C₁-C₆ de ácido carboxílico; o glicoléteracetatos, tales como acetato de 1-metoxi-2-propilo o ésteres alquílicos C₁-C₆ de ácido ftálico o benzoico tales como benzoato de etilo; ésteres cíclicos, tales como caprolactona; nitrilos, tales como acetonitrilo o benzonitrilo; hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como ciclohexano o benceno; o benceno sustituido con alquilo, alcoxi, nitro o halo, tales como tolueno, xilenos, etilbenceno, anisol, nitrobenceno, clorobenceno, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o bromobenceno; u otros compuestos aromáticos sustituidos, tales como ácido benzoico o fenol; heterociclos aromáticos, tales como piridina, morfolina, picolina o quinolina; y también hexametilfosforamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; sulfonas y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido y sulfolano; y también mezclas de estos disolventes. Cuando se realiza la selección hay que asegurarse de que el disolvente sea estable en las condiciones elegidas.

30 En el caso de un medio líquido acuoso, es ventajoso que al menos 2,5% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso y en particular al menos 7,5% en peso del medio líquido sea disolvente orgánico. Los disolventes particularmente preferidos son alcoholes C₁-C₆, especialmente metanol, etanol, isopropanol, isobutanol y terc-butanol, alcohol terc-amílico, butilglicol, dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilsulfóxido.

35 Se da preferencia a un medio líquido acuoso que contenga de 2,5 a 95 % en peso, preferiblemente de 5 a 90% en peso, y en particular de 7,5 a 75% en peso de disolvente orgánico, basándose en el peso total del medio líquido.

40 En una realización preferida la hidrolización se completa utilizando una base. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, cuando sea apropiado en forma de sus soluciones acuosas, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o alcóxidos de metales alcalinos, donde el álcali es sodio o potasio en particular y el alcóxido deriva preferiblemente de alcoholes C₁-C₆, tales como, por ejemplo, metóxido, etóxido; isopropóxido, terc-butóxido y terc-pentóxido de sodio o potasio. Los alcóxidos de metales alcalinos también se pueden preparar in situ mediante reacción del alcohol correspondiente con el metal alcalino, hidruro de metal alcalino o amido de metal alcalino.

45 La cantidad de base utilizada puede variar dentro de amplios intervalos con tal que la superficie resultante del pigmento comprenda más de 2,0 % en peso, basándose en el peso total del pigmento, de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) y preferiblemente al menos 2,5 % en peso, más preferiblemente al menos 3,0 % en peso, más preferiblemente al menos 4,0 % en peso y muy preferiblemente al menos 5,0 % en peso, basándose todos en el peso total del pigmento coloreado. Temperaturas más altas aceleran la hidrolización y pueden reducir la cantidad requerida de base o de ácido. La etapa de hidrolización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0 a 250°C, particularmente de 15 a 200° C, en particular de 50 a 190°C, durante un tiempo de 5 minutos a 96 horas, particularmente de 5 minutos a 48 horas, en particular de 5 minutos a 24 horas, a presión elevada cuanto sea apropiado.

55 En una realización preferida la temperatura en la etapa de hidrolización es preferiblemente al menos 40°C, más preferiblemente 50°C, 70°C, 80°C o superior.

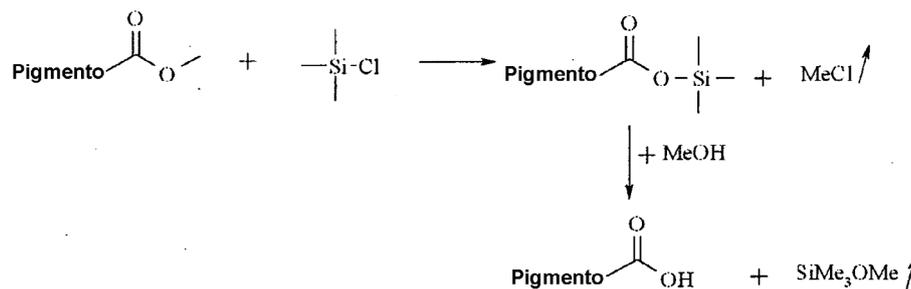
60 Si la hidrolización se lleva a cabo a pH alcalino, el pH se reduce de nuevo antes de aislar el pigmento, mediante la adición de ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, fosfónicos o sulfónicos alifáticos o aromáticos, siendo ejemplos ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido bencenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, y ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, por ejemplo. Cuando se utilizan ácidos fuertes, el experto en la técnica conocerá que se puede producir una hidrolización adicional y es esencial que el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) no esté presente a una concentración superior a 30,0 % en peso, más preferiblemente a lo sumo 25,0 % en peso, aún más preferiblemente a lo sumo 20,0 % en peso y muy preferiblemente a lo sumo 15,0 % en peso basándose todas en el peso total del

pigmento coloreado. Por lo tanto, la adición de ácidos fuertes se realiza preferiblemente en forma de una solución diluida.

5 Los ácidos preferidos para la hidrolización en el medio líquido acuoso son ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

También es posible realizar la hidrolización en un medio líquido no acuoso utilizando una base orgánica adecuada, tal como hidróxido de litio, hidróxido de tetrabutilamonio y otros generadores de hidróxidos orgánicos.

10 Otro método de hidrolización en un medio líquido no acuoso incluye la adición de un halogenuro de trialquilsililo seguido de la adición de un alcohol o menos preferiblemente una mínima cantidad de agua. Esto se puede explotar ventajosamente en la preparación de dispersiones de pigmentos no acuosas utilizando productos de reacción volátiles, tales como cloruro de trimetilsililo o bromuro de trimetilsililo y metanol, lo que elimina la filtración para eliminar las sales de la dispersión de pigmento no acuosa. El método de hidrolización se puede ilustrar como sigue:



15

Dispersiones de pigmentos no acuosas

20 La dispersión de pigmento no acuosa comprende un pigmento coloreado de acuerdo con la presente invención en un medio líquido no acuoso. El término "medio líquido no acuoso" hace referencia a un portador líquido que no debe contener agua. Sin embargo a veces puede estar presente una pequeña cantidad, generalmente menos de 5 % en peso de agua basándose en el peso total de la dispersión pigmentada. Esta agua no se añadió intencionadamente pero entró en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, tal como por ejemplo de disolventes orgánicos polares. Cantidades de agua mayores de 5 % en peso tienden a hacer las dispersiones pigmentadas no acuosas inestables, de manera que preferiblemente el contenido de agua es menor de 1 % en peso basándose en el peso total del medio de dispersión y muy preferiblemente el agua no está presente en absoluto.

30 La dispersión pigmentada no acuosa de acuerdo con la presente invención puede contener también adicionalmente al menos un tensioactivo.

En una realización preferida la dispersión pigmentada no acuosa es una tinta para inyección de tinta no acuosa. La tinta para inyección de tinta no acuosa puede contener al menos un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla, debido a su capacidad para reducir la velocidad de evaporación de la tinta.

35 La tinta para inyección de tinta no acuosa es preferiblemente una tinta para inyección de tinta seleccionada del grupo que consiste en una tinta para inyección de tinta basada en disolventes, basada en aceites y curable. La tinta para inyección de tinta curable es curable preferiblemente por medio de radiación.

40 La viscosidad de la tinta para inyección de tinta es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menor de 15 mPa.s, y muy preferiblemente se encuentra entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹ y una temperatura de eyección entre 10 y 70°C.

45 La tinta para inyección de tinta curable puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que poseen diferentes grados de funcionalidad. Se puede utilizar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros mono-, di-, tri-funcionales y/o de funcionalidad superior. También se puede incluir un catalizador denominado iniciador para iniciar la reacción de polimerización en la tinta para inyección de tinta curable. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión de pigmento curable puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador fotoácido.

50 La tinta para inyección de tinta no acuosa forma parte preferiblemente de un juego de tinta para inyección de tinta CMYK no acuosa. El juego de tinta para inyección de tinta CMYK no acuosa se puede ampliar también con tintas extra tales como rojo, verde, azul, y/o naranja para prolongar adicionalmente la gama de color de la imagen. El juego

de tinta CMYK también se puede ampliar por medio de la combinación de tintas de alta densidad y baja densidad y/o tintas de color negro para mejorar la calidad de la imagen reduciendo el grano.

5 Las partículas de pigmento en la tinta para inyección de tinta deben ser suficientemente pequeñas para permitir el libre flujo de la tinta a través del dispositivo de impresión mediante inyección de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable la utilización de partículas pequeñas para una intensidad de color máxima y para reducir la sedimentación.

10 El tamaño medio de la partícula de pigmento se encuentra preferiblemente entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente entre 0,080 y 0,200 μm . Muy preferiblemente, el tamaño medio de la partícula de pigmento es no mayor de 0,150 μm .

15 En una realización preferida, la dispersión de pigmento no acuosa comprende partículas de pigmento de acuerdo con la presente invención donde el tamaño medio de partícula determinado por medio de espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser de HeNe a 4mW en una muestra diluida es menor de 175 nm.

20 El pigmento se utiliza preferiblemente en la tinta para inyección de tinta en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

En una realización particularmente preferida, la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta curable por medio de radiación para inyección de tinta.

25 **Preparación de dispersiones de pigmentos y tintas**

Las dispersiones de pigmentos y tintas para inyección de tinta no acuosas de acuerdo con la presente invención se pueden preparar de diversas maneras.

30 En una primera realización, la dispersiones de pigmentos y tintas para inyección de tinta no acuosas se pueden preparar mezclando el pigmento seco en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

35 Los aparatos de mezclado pueden incluir una amasadora a presión, una amasadora abierta, un mezclador planetario, un mezclador Dissolver, y un Mezclador Universal Dalton. Los aparatos de molienda y dispersión adecuados son un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de coloides, una dispersora de alta velocidad, , un molino de microesferas, un acondicionador de pintura, y una trituradora de rodillo triple. Las dispersiones también se pueden preparar utilizando energía ultrasónica.

40 Se pueden utilizar muchos tipos de materiales diferentes como medios de molturación, tales como vidrios, cerámicas, metales, y plásticos. En una realización preferida, los medios de molturación pueden comprender partículas, preferiblemente de forma sustancialmente esférica, p. ej. microesferas que consisten esencialmente en una resina polimérica o microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio.

45 En el procedimiento de mezclado, molturación y dispersión, cada procedimiento se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y para las tintas para inyección de tinta curables mediante radiación tanto como sea posible en condiciones de iluminación en las que se ha excluido sustancialmente la radiación actínica.

50 La tinta para inyección de tinta puede contener más de un pigmento. La tinta para inyección de tinta se puede preparar utilizando dispersiones separadas para cada pigmento, o alternativamente se pueden mezclar y moler a la vez varios pigmentos y en la preparación de la dispersión.

El procedimiento de dispersión se puede llevar a cabo en un modo continuo, por lotes o semilotes.

55 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes del producto triturado variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y de las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de molturación comprenden el producto triturado y los medios de molturación. El producto triturado comprende pigmento, dispersante polimérico y un portador líquido. Para las tintas para inyección de tinta, el pigmento está presente usualmente en el producto triturado de 1 a 50 % en peso, excluyendo los medios de molturación. La razón en peso de pigmento con respecto al dispersante polimérico es de 20 : 1 a 1 : 2.

60 El tiempo de molturación puede variar ampliamente y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención se pueden preparar dispersiones de pigmentos con un tamaño medio de partícula de menos de 100 nm.

65 Una vez completada la molturación, los medios de molturación se separan del producto particulado molido (en forma de dispersión seca o líquida) utilizando técnicas de separación convencionales, tal como mediante filtración, cribado a través de un tamiz de malla. Con frecuencia la criba se monta en el molino, p. ej. para un molino de microesferas.

El producto concentrado de pigmento molido se separa preferiblemente de los medios de molturación mediante filtración.

5 En general es deseable elaborar las tintas para inyección de tinta en forma de un producto triturado concentrado, que con posterioridad se diluye a la concentración apropiada para su uso en un sistema de impresión por medio de inyección de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada a partir del equipo. Por medio de dilución, la tinta para inyección de tinta se ajusta a la viscosidad, la tensión, el color, el tono, la densidad de saturación, y la cobertura de la zona de impresión deseadas para la aplicación concreta.

10 En otra realización las dispersiones de pigmentos y tintas para inyección de tinta no acuosas se preparan por medio de un método que comprende las etapas de:

15 a) proporcionar un medio líquido no acuoso que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y

b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1) y/o b2):

20 b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico $-COOR^4$ y $-COOR^5$ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;

b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado. Es posible eliminar o reemplazar parte del medio líquido no acuoso por otros medios líquidos tales como disolventes, aceites, monómeros y oligómeros o una de sus combinaciones.

25 En una realización preferida, el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) añadido al medio líquido que comprende el pigmento coloreado tiene un peso molecular menor que el pigmento coloreado

30 El método que comprende la hidrolización y/o adición in-situ de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) está usualmente acompañado también de un tratamiento dispersante, tal como molturación y/o energía ultrasónica. Aquí se pueden aplicar las mismas técnicas de dispersión que se han descrito antes para la primera realización.

35 Dispersantes

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

- 40 • monómeros polimerizados estadísticamente (p. ej. monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternantes (p. ej. monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados en gradiente (que disminuyen gradualmente) (p. ej. monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- 45 • copolímeros de bloques (p. ej. monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) donde la longitud del bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
- copolímeros de injerto (los copolímeros de injerto consisten de una cadena principal polimérica con cadenas laterales poliméricas ancladas a la cadena principal); y
- 50 • formas mixtas de estos polímeros, p. ej. copolímeros en gradiente en bloque.

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, comb/ramificada, estrellada, dendrítica (incluyendo polímeros dendríticos e hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de los polímeros la proporciona ODIAN, George, en Principles of Polymerization, 4^a edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 1 - 18.

Los polímeros comb/ramificados tienen ramificaciones secundarias de moléculas monoméricas conectadas que sobresalen de varios puntos de ramificación centrales junto a la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

60 Los polímeros estrellados son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales similares o diferentes cualesquiera están conectados entre sí a un solo núcleo.

65 Los polímeros dendríticos comprenden las clases de polímeros dendríticos e hiperramificados. En los dendrímeros, con estructuras mono-dispersas bien definidas, se utilizan todos los puntos de ramificación (síntesis en

múltiples etapas), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a la ramificación adicional con el crecimiento del polímero (procedimiento de polimerización de una etapa).

5 Los dispersantes poliméricos adecuados se pueden preparar a través de polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen los descritos por ODIAN, George, *Principles of Polymerization*, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, págs. 39-606.

10 Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (PRL por sus siglas en Inglés) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlada incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales con transferencia de átomos
- MADIX: proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, utilizando un xantato activo de transferencia;
- Transferencia de cadena catalítica (p. ej. mediante el uso de complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por Nitróxido (p. ej. TEMPO);

20 Otros métodos de polimerización controlada adecuados incluyen:

- GTP: polimerización por transferencia de grupos;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura del anillo);
- polimerización de apertura del anillo con inserción por coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica viva (apertura del anillo).

25 Transferencia por adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de una transferencia de cadena rápida entre radicales poliméricos en crecimiento y cadenas poliméricas durmientes. Un artículo revisado sobre la síntesis RAFT de dispersantes con geometría polimérica diferente es proporcionado por QUINN J.F. et al., en *Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 2956-2966, 2002.

30 Polimerización por transferencia de grupos (GTP): el método de GTP utilizado para la síntesis de copolímeros de bloques AB es descrito por SPINELLI, Harry J, GTP y su uso en dispersantes para pigmentos con una base acuosa y estabilizadores de emulsión, *Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol.*, New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., *Inst. Mater. Sci.* págs. 511-518.

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en las publicaciones especializadas. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Síntesis, Perspectives*. VCH: WEINHEIM, 2001.

40 La polimerización hiperramificada es descrita por BURCHARD, W.. *Solution properties of branched macromolecules*. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, núm. II, págs. 113-194. Las sustancias hiperramificadas se pueden obtener por medio de policondensación polifuncional como describe FLORY, P.J.. *Molecular size distribution in three-dimensional polymers*. VI. *Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units*. *Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol.74, págs. 2718-1723.

45 Las polimerizaciones catiónicas vivas se utilizan p. ej. para la síntesis de poliviniléteres como se describe en el documento WO 2005/012444 (CANON), el documento US 20050197424 (CANON) y el documento US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura del anillo de coordinación aniónica se utiliza p. ej. para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura del anillo aniónica viva se utiliza p. ej. para la síntesis de macromonómeros de poli(óxido de etileno).

50 La Polimerización por radicales libres (FRP) prosigue a través de un mecanismo de cadena, que consiste básicamente en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres:

- (1) generación de radicales a partir de especies no radicales (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) transferencia de átomos y reacciones de sustracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por medio de desproporciónación), y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación mediante combinación).

60 Los dispersantes poliméricos que tienen algunas de las composiciones de polímero anteriores se describen en el documento 6022908 (HP), el documento US 5302197 (DU PONT) y el documento US 6528557 (XEROX).

Los dispersantes copoliméricos estadísticos se describen en el documento 5648405 (DU PONT), el documento US 6245832 (FUJI XEROX), el documento US 6262207 (3M), el documento US 20050004262 (KAO) y el documento US 6852777 (KAO).

65

Los dispersantes copoliméricos alternativos adecuados se describen en el documento 20030017271 (AKZO NOBEL).

5 Los dispersantes copoliméricos de bloques adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente los dispersantes copoliméricos de bloques que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloques AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloques ABC.

10 Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en CA 2157361 (DU PONT) (cadena principal polimérica hidrófoba y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento 6652634 (LEXMARK), el documento US 6521715 (DU PONT).

15 Los dispersantes copoliméricos ramificados adecuados se describen en el documento US 6005023 (DU PONT), el documento US 6031019 (KAO), el documento US 6127453 (KODAK).

20 Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen p. ej. en el documento US 6518370 (3M), el documento US 6258896 (3M), el documento US 2004102541 (LEXMARK), el documento US 6649138 (QUANTUM DOT), el documento US 2002256230 (BASF), el documento EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y el documento EP 1295919 A (KODAK).

Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas para inyección de tinta son descritos por SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, núm. 15, págs. 1215-1218.

25 Los monómeros y/u oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en el Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

30 Los polímeros útiles como dispersantes de pigmentos incluyen polímeros de origen natural, y sus ejemplos específicos incluyen: proteínas, tales como cola, gelatina, caseína, y albúmina; cauchos de origen natural, tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido algínico y derivados de ácido algínico, tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa y etilhidroxilcelulosa: lana y seda, y polímeros sintéticos.

35 Los ejemplos adecuados de los monómeros para sintetizar dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (p. ej. sustituidos con oxiranos, amino, flúor, poli(óxido de etileno), fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, y (met)acrilato fosfato de tripropilenglicol; derivados de alilo tales como alil-glicidiléter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetostireno, y ácido estirenosulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituido) tales como N-bencil-(met)acrilamida; maleimidas tales como N-fenilmaleimida; derivados de vinilo tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetiléter; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, y benzoato de vinilo. Los polímeros de tipo condensación adecuados incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, poliimididas, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, urea-formaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o sus combinaciones.

50 Los dispersantes copoliméricos adecuados son los copolímeros ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímeros estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinilnaftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

60 Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos también incluyen:

- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de poli(etilenimina) con un poliéster terminado en ácido carboxílico (elaborado por medio de polimerización por adición); y
- Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:

65 - un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, p. ej. un

poliéster;

- un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un isocianato (entrecruzador); y/o
- un compuesto con al menos un nitrógeno anular alcalino y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

5 Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados es descrita por MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129.

10 Los estabilizadores de pigmentos adecuados también se describen en el documento DE 19636382 (BAYER), el documento US 5720802 (XEROX), el documento WO 96/12772 (XAAR).

15 Puede estar presente un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. A veces se pueden utilizar también tensioactivos como dispersantes de pigmentos, de este modo también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; también se pueden utilizar sales de los dispersantes iónicos.

20 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización GP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y muy preferiblemente entre 10 y 100.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

25 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal Mw menor de 100000, más preferiblemente menor de 50000 y muy preferiblemente menor de 30000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y muy preferiblemente menor de 1,5.

30 Los ejemplos comerciales de los dispersantes poliméricos son los siguientes:

- dispersantes DISPERBYK[®] asequibles de BYK CHEMIE GMBH;
- dispersantes SOLSPERSE[®] asequibles de NOVEON;
- 35 • dispersantes TEGO[®] DISPERS[®] de DEGUSSA;
- dispersantes EDAPLAN[®] de MÜNZING CHEMIE;
- dispersantes ETHACRYL[®] de LYONDELL;
- dispersantes GANEX[®] de ISP;
- dispersantes DISPEX[®] y EFKA[®] de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- 40 • dispersantes DISPONER[®] de DEUCHEM; y
- dispersantes JONCRYL[®] de JOHNSON POLYMER.

45 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen dispersantes Solsperse[®] de NOVEON, dispersantes Efka[®] de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y dispersantes Disperbyk[®] de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones pigmentadas con una base de disolvente son los dispersantes Solsperse[®] 32000 y 39000 de NOVEON.

50 Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones pigmentadas con una base oleosa son los dispersantes Solsperse[®] 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON.

curables por medio de UV son los dispersantes Solsperse[®] 32000, 35000 y 39000 de NOVEON.

55 Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones pigmentadas curables mediante UV son los dispersantes Solsperse[®] 32000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico se utiliza preferiblemente en una cantidad de 2 a 600 % en peso, más preferiblemente de 5 a 200 % en peso basándose en el peso del pigmento.

60 **Aglutinantes**

Las composiciones de tinta para inyección de tinta no acuosas comprenden preferiblemente una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente controlador de la viscosidad y también proporciona fijabilidad con respecto al

sustrato de resina polimérico, p. ej. un sustrato de poli(cloruro de vinilo), también denominado sustrato vinílico. El aglutinante se debe seleccionar para que tenga una buena solubilidad en el disolvente o los disolventes.

5 Los ejemplos adecuados de las resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas aldehídicas, rosinas, ésteres de rosinas, rosinas modificada y resinas de rosinas modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetales tales como polivinilbutiral, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas terpénicas, resinas de poliéster, resinas de poliamidas, resinas de poliuretano, resinas epoxídicas, resinas vinílicas, resinas copoliméricas de cloruro de vinilo – acetato de vinilo, resinas de tipo celulósico
10 tales como nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa y acetatobutirato de celulosa, y resinas copoliméricas de viniltolueno- α -metilestireno. Estos aglutinantes se pueden utilizar solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica formadora de película.

15 La cantidad de resina aglutinante en la tinta para inyección de tinta se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 30 % en peso, más preferiblemente 1 a 20 % en peso, muy preferiblemente 2 a 10 % en peso basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

Medios de Dispersión

20 En una realización el medio de dispersión consiste en uno o varios disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas. Preferiblemente se utilizan mezclas de uno o más de estos disolventes.

25 Los ejemplos de los alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, alcohol furfurílico, alcohol anísico y alcoholes fluorados.

30 Los ejemplos de las cetonas adecuadas incluyen acetona, metiletilcetona, metil-n-propilcetona, metilisopropilcetona, metil-n-butilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-amilcetona, metilisoamilcetona, dietilcetona, etil-n-propilcetona, etilisopropilcetona, etil-n-butilcetona, etilisobutilcetona, di-n-propilcetona, diisobutilcetona, ciclohexanona, metilciclohexanona y isoforona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona.

35 Los ejemplos de los ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, acetato de fenoxietilo, acetato de etilfenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.
40

Los ejemplos de éteres adecuados incluyen éter butilfenílico, éter benciletílico, éter hexílico, éter dietílico, éter dipropílico, tetrahidrofurano y dioxano.

45 Los ejemplos de los glicoles y poliglicoles adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

50 Los ejemplos de los derivados de glicol y poliglicol adecuados incluyen éteres tales como monoalquiléteres de alquilenglicol, dialquiléteres de alquilenglicol, monoalquiléteres de polialquilenglicol, dialquiléteres de polialquilenglicol y ésteres de los glicoléteres precedentes tales como ésteres acetato y propionato, en el caso de los dialquiléteres únicamente se puede esterificar una funcionalidad éter (dando como resultado un éter/éster mixto) o ambas funcionalidades éter (dando como resultado un éster dialquílico).

55 Los ejemplos de los monoalquiléteres de alquilenglicol adecuados incluyen monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monopropiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monohexiléter de etilenglicol, mono-2-etil-hexiléter de etilenglicol, monofeniléter de etilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, mono-n-propiléter de propilenglicol, mono-n-butiléter de propilenglicol, mono-iso-butiléter de propilenglicol, mono-t-butiléter de propilenglicol y monofeniléter de propilenglicol.

60 Los ejemplos de los dialquiléteres alquilenglicol adecuados incluyen dimetiléter de etilenglicol, dietiléter de etilenglicol, metiletiléter de etilenglicol, dibutiléter de etilenglicol, dimetiléter de propilenglicol, dietiléter de propilenglicol y dibutiléter de propilenglicol.

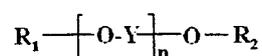
65 Los ejemplos de monoalquiléteres de polialquilenglicol adecuados incluyen monometiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, mono-n-propiléter de dietilenglicol, mono-n-butiléter de dietilenglicol, monohexiléter de dietilenglicol, monometiléter de trietilenglicol, monoetiléter de trietileno, monobutiléter de trietilenglicol, monometiléter de dipropileno, monoetiléter dipropilenglicol, n-propiléter de dipropilenglicol, mono-n-butiléter de dipropilenglicol,

mono-t-butiléter dipropileno, monometiléter de tripropilenglicol, monoetiléter de tripropilenglicol, mono-n-propiléter de tripropilenglicol y mono-n-butiléter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de los dialquiléteres polialquilenglicol adecuados incluyen dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de trietilenglicol, dimetiléter de tetraetilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, dietiléter de trietilenglicol, dietiléter de tetraetilenglicol, metiléter de dietilenglicol, metiléter de trietilenglicol, metiléter de tetraetilenglicol, di-n-propiléter de dietilenglicol, di-iso-propiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, dietiléter de dipropilenglicol, di-n-propiléter de dipropileno, di-t-butiléter dipropileno, dimetiléter de tripropilenglicol y dietiléter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de los ésteres de glicol adecuados incluyen monometiléter acetato de etilenglicol, monoetiléter acetato de etilenglicol, monoetiléteracetato de etilenglicol-monopropiléterenglicol, monoetiléteracetato de etilacetato de dietilenglicol, monobutiléter acetato de dietilenglicol, monometiléter acetato de propilenglicol, monoetiléter acetato de propilenglicol, monometiléter acetato de dipropilenglicol y monometiléter propionato de propilenglicol.

Los disolventes preferidos para su uso en la dispersión de pigmento y las tintas para inyección de tinta de acuerdo con la presente invención son uno o más dialquiléteres polialquilenglicol representados por la fórmula (PAG)



Fórmula (PAG)

donde,

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno; donde n es un número entero seleccionado de 4 a 20 para un primer dialquiléter de polialquilenglicol; y n es un número entero seleccionado de 5 a 20 para un segundo polialquilenglicol.

Los grupos alquilo R₁ y R₂ de los dialquiléteres de polialquilenglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Muy preferiblemente los grupos alquilo R₁ y R₂ son ambos grupos metilo.

En una realización preferida los dialquiléteres polialquilenglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) son dialquiléteres polietilenglicol.

En otra realización preferida, está presente una mezcla de 2, 3, 4 o más dialquiléteres de polialquilenglicol, más preferiblemente dialquiléteres de polietilenglicol en la dispersión de pigmento o la tinta para inyección de tinta.

Las mezclas adecuadas de dialquiléteres de polialquilenglicol para las dispersiones de pigmentos incluyen mezclas de dimetiléteres de polietilenglicol que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglicol DME 200[®], Polyglicol DME 25[®] y Polyglicol DME 500[®] de CLARIANT. Los dialquiléteres de polialquilenglicol utilizados en las tintas para inyección de tinta no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular medio entre 200 y 800 y más preferiblemente no están presentes dialquiléteres de polialquilenglicol con un peso molecular de más de 800. La mezcla de dialquiléteres de polialquilenglicol es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

Los disolventes de glicoléteres comerciales adecuados incluyen disolventes Cellosolve[®] y disolventes Carbitol[®] de UNION CARBIDE, disolventes Ektasolve[®] de EASTMAN, disolventes Dowanol[®] de DOW, disolventes Oxitoll[®], disolventes Dioxitoll[®], disolventes Proxitoll[®] y disolventes Diproxitoll[®] de SHELL CHEMICAL y disolventes Arcosolv[®] de LYONDELL.

Las lactonas son compuestos que tienen una estructura anular formada por enlaces éster y pueden ser de los tipos γ-lactona (estructura anular de 5 miembros), δ-lactona (estructura anular de 6 miembros) o ε-lactona (estructura anular de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de las lactonas incluyen γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-hexalactona, γ-heptalactona, γ-octalactona, γ-nonolactona, γ-decalactona, γ-undecalactona, δ-valerolactona, δ-hexalactona, δ-heptalactona, δ-octalactona, δ-nonolactona, δ-decalactona, δ-undecalactona y ε-caprolactona.

Los ejemplos adecuados de los disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y N,N-dimetildodecanamida.

En otra realización el medio de dispersión comprende líquidos de tipo oleoso, solos o combinados con disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas, ésteres de ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito antes para los medios de dispersión con una base de disolvente.

La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un elevado punto de ebullición, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de las

combinaciones adecuadas se describen en el documento GB 2303376 (FUJITSU ISOTEC) especialmente para el uso de alcohol oleílico y el documento US 5085689 (BASF) para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.

- 5 Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales, aceites blancos, aceites de nafta de petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.
- 10 Los hidrocarburos se pueden seleccionar entre los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o cadena ramificada, los hidrocarburos alicíclicos y los hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos de los hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como n-hexano, isohexano, n-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y cicloodeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En las publicaciones especializadas se utiliza a menudo el término aceite parafínico. Los aceites parafínicos adecuados puede ser de tipo parafínico normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafinas. El término "parafina líquida" se utiliza con frecuencia para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes principales de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene refinando sumamente una fracción de aceite lubricante relativamente volátil a través de un lavado con ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). Los hidrocarburos adecuados también se describen como productos destilados de petróleo desaromatizados.
- 15
- 20
- 25 Los ejemplos adecuados de los hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metilcloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoro-alcanos, líquidos inertes con una base de flúor y yoduros de fluorocarbonos.
- 30 Los ejemplos adecuados de los aceites de silicona incluyen dialquilpolisiloxano (p. ej., hexametildisiloxano, tetrametildisiloxano, octametiltrisiloxano, hexametiltrisiloxano, heptametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, trifluoropropilheptametiltrisiloxano, dietiltetrametildisiloxano), dialquilpolisiloxano cíclico (p. ej., hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, tetrametilciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametilciclotetrasiloxano), y aceite de metilfenilsilicona.
- 35 Aceite blanco es un término utilizado para los aceites minerales blancos, que son aceites minerales altamente refinados que consisten en hidrocarburos no polares alifáticos y alicíclicos saturados. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros, y no cambian de color con el tiempo.
- 40 Los aceites vegetales incluyen aceites semisecantes tales como el aceite de soja, el aceite de semilla de algodón, el aceite de girasol, el aceite de colza, el aceite de mostaza, el aceite de sésamo y el aceite de maíz; aceites no secantes tales como el aceite de oliva, el aceite de cacahuete y el aceite de tsuaki; y aceites secantes tales como el aceite de linaza y el aceite de cártamo, donde estos aceites vegetales se pueden utilizar solos o en forma de una mezcla de los mismos.
- 45 Los ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites no secantes y aceites semisecantes.
- Los aceites adecuados asequibles comercialmente incluyen los de tipo hidrocarburo alifático tales como los de la gama Isopar[®] (isoparafinas) y la gama Varsol/Nafta de EXXON CHEMICAL, la gama Soltrol[®] e hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL, y la gama Shellisol[®] de SHELL CHEMICALS.
- 50 Las parafinas normales comerciales adecuadas incluyen la gama Norpar[®] de EXXON MOBIL CHEMICAL.
- Los hidrocarburos nafténicos comerciales adecuados incluyen la gama Nappar[®] de EXXON MOBIL CHEMICAL.
- 55 Los productos destilados de petróleo desaromatizados comerciales adecuados incluyen los tipos Exsol[®] D de EXXON MOBIL CHEMICAL
- Los hidrocarburos sustituidos con flúor comerciales adecuados incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.
- 60 Los aceites de silicona comerciales adecuados incluyen las gamas de silicona líquida de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.
- 65 Los aceites blancos comerciales adecuados incluyen los aceites blancos Witco[®] de CROMPTON CORPORATION.

Si la dispersión de pigmento no acuosa es una dispersión de pigmento curable, el medio de dispersión comprende uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener a líquido medio de dispersión. A veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido de disolvente orgánico debe ser menor de 20 % en peso basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

5 En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la diseminación de la tinta para inyección de tinta sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta para inyección de tinta no contiene agua.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, celosolves, ésteres de ácidos grasos superiores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol, t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno, y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metililcetona, metilisobutilcetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También se pueden utilizar glicol, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N, N-dimetilformamida.

15 En el caso de una tinta para inyección de tinta curable, el medio de dispersión preferiblemente consiste en monómeros y/o oligómeros.

Monómeros y oligómeros

20 Se puede utilizar cualquier monómero u oligómero como compuesto curable para la tinta para inyección de tinta curable. También se puede utilizar una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y se puede utilizar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, tri-funcionales y de funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta para inyección de tinta se puede ajustar variando la razón entre los monómeros y oligómeros.

Se puede emplear cualquier método de polimerización por radicales convencional, o sistema de foto-curado que utilice un generador de fotoácidos o fotobases, o copolimerización alternante por fotoinducción. En general, se prefieren la polimerización por radicales y la polimerización catiónica, también se puede emplear la copolimerización alternante por fotoinducción sin necesidad de iniciador. Adicionalmente, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

30 La polimerización catiónica tiene una eficacia superior debido a la carencia de inhibición de la polimerización por el oxígeno, sin embargo es costosa y lenta, especialmente en condiciones de alta humedad relativa. Si se utiliza la polimerización catiónica, se prefiere utilizar un compuesto epoxídico junto con un compuesto de oxetano para incrementar la velocidad de polimerización. La polimerización por radicales es el procedimiento de polimerización preferido.

40 Se puede emplear cualquier compuesto polimerizable conocido comúnmente en la técnica. Son particularmente preferidos para su uso como compuesto curable por medio de radiación en la tinta para inyección de tinta curable por medio de radiación los monómeros, oligómeros o prepolímeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilestilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxitilbutilo, ácido 2-acrililoxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxitilbutilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de viniléter, etoxi(met)acrilato de viniléter, ácido 2-acrililoxietilsuccínico, ácido 2-acrililoxietilftálico, ácido 2-acrililoxietil-2-hidroxitil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona, y acrilato de t-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanolol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetilol-triciclodecano, diacrilato de aducto de OE (óxido de etileno) de bisfenol A, diacrilato de aducto de OP (óxido de propileno) de bisfenol A, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriciclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de glicerolpropoxi, y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, o una N-vinilamida tal como, N-vinilcaprolactama o N-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida tal como acrililomorfolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, formal-acrilato de trimetilolpropano cíclico, fenolacrilato de nonilo etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, fenolacrilato alcoxilado, acrilato de tridecilo y diacrilato de ciclohexanona y dimetanol alcoxilado.

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato ciclohexanona y dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxano y glicol, diacrilato de dioxano y glicol, diacrilato de ciclohexanona y dimetanol, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.

5 Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.

Otros acrilatos funcionales superiores incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres acrilato.

10 Además, los metacrilatos correspondientes a los acrilatos anteriormente mencionados se pueden utilizar con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol, y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y a su superior adherencia a una superficie receptora de tinta.

15 Además, las tintas para inyección de tinta también pueden contener oligómeros polimerizables. Los ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen epoxi acrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, poliesteracrilatos, y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

20 Los ejemplos adecuados de los compuestos estirénicos son estireno, p-metilestireno, p-metoxiestireno, β-metilestireno, p-metil-β-metilestireno, α-metilestireno y p-metoxi-β-metilestireno.

25 Los ejemplos adecuados de los compuestos vinilnaftalénicos son 1-vinilnaftaleno, α-metil-1-vinilnaftaleno, β-metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4-metoxi-1-vinilnaftaleno.

30 Los ejemplos adecuados de los compuestos N-vinílicos heterocíclicos son N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilindol, N-vinilpirrol, N-vinilfenotiazina, N-vinilacetoanilida, N-viniletilacetoamida, N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol.

El compuesto polimerizable catiónicamente de la tinta para inyección de tinta pueden ser uno o más monómeros, uno o más oligómeros o una de sus combinaciones.

35 Los ejemplos de los compuestos curables catiónicamente se pueden encontrar en *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47 (1984) de J. V. Crivello.

El compuesto catiónico curable puede contener al menos un grupo olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterocíclico, aldehído, lactama o éster cíclico.

40 Los ejemplos de los compuestos polimerizables catiónicos incluyen epóxidos monoméricos y/u oligoméricos, viniléteres, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclico N-vinílicos, compuestos tetrahidrofurfurílicos.

El monómero polimerizable catiónicamente puede ser mono-, di- o multi-funcional o una mezcla de los mismos.

45 Los compuestos catiónicos curables adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se enumeran en "Handbook of Epoxy Resins" de Lee y Neville, McGraw Hill Book Company, New York (1967) y en "Epoxy Resin Technology" de P. F. Bruins, John Wiley and Sons New York (1968).

50 Los ejemplos de los compuestos catiónicos curables que tienen al menos un grupo epoxi incluyen diglicidiléter de 1,4-butanodiol, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, 2-bifenilglicidiléter, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol S, productos estirénicos epoxidados y más epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol F y A y resinas novolak epoxidadas.

55 Los compuestos epoxídicos adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxidos alicíclicos, ésteres de poliglicidilo de ácidos polibásicos, poliglicidiléter de polioli, poliglicidiléter de polioxialquilenglicol, éster poliglicidílico de polioles aromáticos, poliglicidiléter de polioles aromáticos, compuesto poliepoxidado de uretano, y polibutadieno poliepoxidado.

60 Los ejemplos de los bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilados tales como glicoles, polioles, o viniléter, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato; bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato; bisepóxido de limoneno; éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico.

65 Los ejemplos de los viniléteres que tienen al menos un grupo viniléter incluyen etilviniléter, n-butilviniléter, isobutilviniléter, octadecilviniléter, ciclohexilviniléter, butanodioldiviniléter, hidroxilbutilviniléter, monoviniléter de ciclohexano-dimetanol, fenilviniléter, p-metilfenilviniléter, p-metoxifenilviniléter, α-metilfenilviniléter, β-metilisobutilviniléter y β-cloroisobutilviniléter, diviniléter de dietilenglicol, diviniléter de trietilenglicol, n-propilviniléter,

isopropilviniléter, dodeciviniléter, monoviniléter de dietilenglicol, diviniléter de ciclohexanodimetanol, benzoato de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]adipato, bis[4-(viniloxi)butil]succinato, benzoato de 4-(viniloximetil)ciclohexilmetilo, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloximetil)ciclohexilmetil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, 4-(viniloxi)butilesteatita, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodiilbiscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]terefalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenilen)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenilen)biscarbamato y 3-amino-1-propano)viniléter.

Los ejemplos adecuados de los compuestos de oxetano que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis [3-etil-3-oxetanilmetoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis([1-etil(3-oxetanil)]metil)éter, 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(trietoxisililopropoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(p-metoxi-fenil)-oxetano.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros que se puede utilizar en las composiciones curables tanto mediante radiación como catiónicamente son viniléteracrilatos tales como los descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporados a la presente como referencia. Los compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, muy preferiblemente el compuesto es el acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Iniciadores

La tinta para inyección de tinta curable preferiblemente también contiene un iniciador. El iniciador por lo general inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en las tintas para inyección de tinta curables puede ser un iniciador de Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácidos.

El iniciador o los iniciadores térmicos adecuados para su uso en la tinta para inyección de tinta curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metiletil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato de potasio.

El fotoiniciador o el sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de las especies iniciadoras, tales como los radicales libres y los cationes. Los radicales libres y los cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y induciendo también el entrecruzamiento de monómeros y oligómeros polifuncionales de ese modo.

La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos etapas por medio del cambio de la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefiere utilizar 2 tipos de fotoiniciadores juntos.

También se puede utilizar una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, un fotoiniciador y un iniciador térmico.

Un iniciador Norrish de tipo I preferido se selecciona del grupo que consiste en éteres de benzoína, bencilcetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgloxilatos.

Un iniciador Norrish de tipo II preferido se selecciona del grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Un co-iniciador preferido se selecciona del grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, los tioles heterocíclicos y el ácido 4-dialquilamino-benzoico son particularmente preferidos como co-iniciadores.

Los fotoiniciadores adecuados son descritos por CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic. 2ª edición. Editado por BRADLEY, G.. London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998, págs. 287-294.

Los ejemplos específicos de los fotoiniciadores pueden incluir, pero no están limitados a, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, tioxantonas tales como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, bencildimetilcetal, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1, 2-difeniletan-1-ona o 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Los fotoiniciadores comerciales adecuados incluyen Irgacure[®] 184, Irgacure[®] 500, Irgacure[®] 907, Irgacure[®] 369, Irgacure[®] 1700, Irgacure[®] 651, Irgacure[®] 819, Irgacure[®] 1000, Irgacure[®] 1300, Irgacure[®] 1870, Darocur[®] 1173,

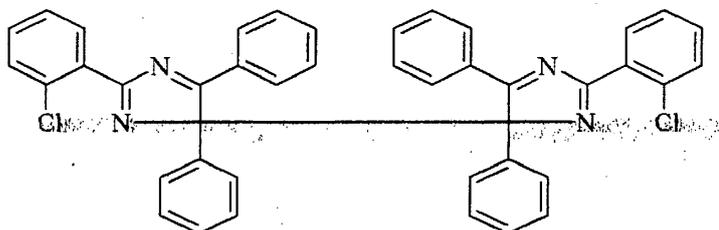
Darocur[®] 2959, Darocur[®] 4265 y Darocur[®] ITX asequibles de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO asequible de BASF AG Esacure[®] KT046, Esacure[®] KIP150, Esacure[®] KT37, y Esacure[®] EDB asequibles de LAMBERTI, H-Nu[®] 470 y H-Nu[®] 470X asequibles de SPECTRA GROUP Ltd..

5 Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos, que forman ácidos apróticos o ácidos de Brønsted después de la exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador utilizado puede ser un solo compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos, o a combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir co-iniciadores. Los ejemplos no limitantes de los fotoiniciadores catiónicos adecuados son las sales de arildiazonio, las sales de diariliodonio, las sales de triarilsulfonio, las sales de triarilselenonio y similares.

15 La tinta para inyección de tinta curable puede contener un sistema fotoiniciador que contiene uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieren energía al fotoiniciador o a los fotoiniciadores. Los sensibilizadores adecuados incluyen tintes de xanteno, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, cumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, benzimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, benzidina, rodamina, índigo y/o indantreno fotorreducibles. La cantidad del sensibilizador es en general de 0,01 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 5 % en peso, basándose en cada caso en el peso total de la tinta para inyección de tinta curable.

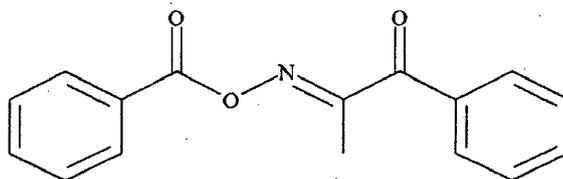
20 Con el fin de incrementar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta para inyección de tinta curable puede contener adicionalmente co-iniciadores. Por ejemplo, es conocida la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Se puede lograr un aumento adicional de la sensibilidad por medio de la adición de dibenzalacetona o derivados aminoácido. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es en general de 0,01 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 10 % en peso, basándose en cada caso en el peso total de la tinta para inyección de tinta curable.

Un sistema iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl,8Cl) 4,4'-Bi-4H-imidazol correspondiente a la fórmula química:



30 en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercaptobenzoxazol.

Otro tipo de iniciador preferido es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene como fórmula química:



35 Una cantidad preferida de iniciador es de 0,3 a 50 % en peso del peso total del líquido curable, y más preferiblemente de 1 a 15 % en peso del peso total de la tinta para inyección de tinta curable.

40 La irradiación con radiación actínica se puede realizar en dos etapas por medio del cambio de la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefiere utilizar 2 tipos de fotoiniciadores juntos.

Inhibidores

45 La tinta curable por medio de radiación para inyección de tinta puede contener un inhibidor de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenólico, estabilizadores de aminas con impedimento estérico, antioxidantes tipo fósforo, monometiléter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato, y también se pueden utilizar hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol.

Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer[®] GA-80, Sumilizer[®] GM y Sumilizer[®] GS producidos por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad[®] 16, Genorad[®] 18 y Genorad[®] 20 de Rahn AG; Irgastab[®] UV10 e Irgastab[®] UV22, Tinuvin[®] 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals; Floorstab[®] UV range (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, Additol[®] S de la gama (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Superficie Specialties.

Puesto que la adición en exceso de estos inhibidores de la polimerización reducirá la sensibilidad de la tinta al curado, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir la polimerización se determine antes de su combinación. La cantidad de un inhibidor de la polimerización es preferiblemente menor de 2 % en peso de la tinta total.

Tensioactivos

La tinta para inyección de tinta puede contener al menos un tensioactivo. El tensioactivo o los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos, o zwitteriónicos y se añaden usualmente en una cantidad total de menos de 20 % en peso basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta y particularmente en un total de menos de 10 % en peso basándose en el peso total de la tinta para inyección de tinta.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de alcoholes superiores, sales alquilbencenosulfonato, sales de ésteres sulfosuccinato y sales de ésteres fosfato de alcoholes superiores (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio y dioctilsulfosuccinato de sodio), aductos de óxido de etileno de alcoholes superiores, aductos de óxido de etileno de alquilfenoles, aductos de óxido de etileno de ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihidroxilados, y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, polioxietilen nonilfeniléter, y SURFYNOL[®] 104, 104H, 440, 465 y TG asequibles de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Para las tintas para inyección de tinta no acuosas los tensioactivos preferidos se seleccionan entre tensioactivos fluorados (tales como los hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas por lo general son siloxanos y pueden estar alcoxilados, modificados con poliéteres, modificados con poliéteres con funcionalidad hidroxilada, modificados con aminas, modificados con grupos epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos con poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

En una tinta para inyección de tinta curable se puede utilizar como tensioactivo un compuesto fluorado o de silicona, preferiblemente se utiliza un tensioactivo entrecruzable. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilatados, siloxanos modificados con poliéteres modificados con ácido acrílico, acrilatos fluorados, y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos mono-, di-, trifuncionales o con funcionalidad superior o de los mismos.

Humectantes/Penetrantes

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilurea, alquilurea, alquiltiourea, dialquilurea y dialquiltiourea, dioles, incluyendo etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles; glicoles, incluyendo propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol, y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son monobutyleter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade preferiblemente a la formulación de tinta para inyección de tinta en una cantidad de 0,1 a 40 % en peso de la formulación, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso de la formulación, y muy preferiblemente aproximadamente de 4,0 a 6,0 % en peso.

Factor de Separación Espectral

Se encontró que el factor de separación espectral FSE es una medida excelente para caracterizar una tinta para inyección de tinta pigmentada, puesto que toma en consideración propiedades relacionadas con la absorción de luz (p. ej. la longitud de onda de absorbancia máxima λ_{max} , la forma del espectro de absorción y el valor de absorbancia a la λ_{max}) así como propiedades relacionadas con la calidad y estabilidad de la dispersión.

Una medición de la absorbancia a una longitud de onda superior proporciona una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de la dispersión se puede evaluar basándose en el fenómeno de dispersión de la luz inducida por las partículas sólidas en las disoluciones. Cuando se midió en la transmisión, la dispersión de la luz en las tintas pigmentadas se puede en forma de un incremento de absorbancia a mayores longitudes de ondas que el pico de absorbancia del pigmento presente. La estabilidad de la dispersión se puede evaluar por medio de la comparación de FSE antes y después del tratamiento térmico de p. ej. una semana a 80°C.

El factor de separación espectral FSE de la tinta se calcula utilizando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o una imagen eyectada sobre un sustrato y comparando la máxima absorbancia con respecto a la absorbancia a una longitud de onda de referencia λ_{ref} superior. El factor de separación espectral se calcula como la razón de la absorbancia máxima A_{max} sobre la absorbancia A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

$$FSE = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

5 El FSE es una herramienta excelente para diseñar estuches de tinta para inyección de tinta con una gama de color mayor. Ahora se comercializan estuches de tinta para inyección de tinta, donde las diferentes tintas no combinan suficientemente entre sí. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no produce una absorción completa del espectro visible completo, p. ej. existen "espacios" entre los espectros de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta podría ser absorbida en el intervalo de otra tinta. La gama de color resultante de estos estuches de tinta para inyección de tinta es mala o mediocre.

EJEMPLOS

Materiales

15 Todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos fueron fácilmente asequibles de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica) a no ser que se especifique lo contrario. El agua utilizada en los ejemplos fue agua desmineralizada.
 DEGDEE es dietiléter de dietilenglicol de ACROS.
 20 SOLSPERSE® 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.
 PY120 es la abreviatura de Pigmento I.C. Amarillo 120 para el que se utilizó Novoperm® Yellow H2G, de Clariant.
 PY155 es una abreviatura de Pigmento I.C. Amarillo 155, para el que se utilizó Novoperm Yellow 4G de CLARIANT.
 PY213 es una abreviatura de Pigmento I.C. Amarillo 213, para el que se utilizó Ink Jet Yellow H5G de CLARIANT.
 25 BAC es una abreviatura de cloruro de bencildimetildodecilamonio de ALDRICH CHEMICAL Co. Dimetil-5-aminoisofalato de ALDRICH.
 5-aminobenzimidazolona de UBICHEM.
 Diceteno de ALDRICH.
 ácido 5-amino-isoftálico de ACROS.

Métodos de medición

1. Composición de pigmento por medio de LC-EM

35 En primer lugar se preparó una muestra disolviendo 0,5 mg de pigmento en 20 mL de dimetilsulfóxido utilizando tratamiento ultrasónico seguido de filtración. A continuación se inyectaron 5 µL de la muestra en una columna analítica YMC AQ de YMC Inc. de 50 mm de longitud y 2 mm de diámetro que contenía partículas de 3 µm montada en AGILENT 1100 de AGILENT y Esquire-LC de BRUKER. Se realizó una elución en gradiente a 0,2 mL/min. y 40°C comenzando con el eluyente A (mezcla 9 : 1 de agua : metanol que contenía 10 mmoles de acetato de amonio) y reemplazándolo gradualmente por el eluyente B (metanol que contenía 10 mmoles de acetato de amonio) de acuerdo con la Tabla 1:

Tabla 1

Tiempo	% Eluyente B
0 min.	60
5 min.	60
18 min.	100

45 La detección se realizó utilizando una matriz de diodos UV/VIS a 300 nm y EM utilizando ESI como fuente de ionización, un nebulizador ajustado a 1,36 atm (20 psi) con 10 Umin de gas seco a una temperatura de secado de 350°C, una amplificación del fragmento EM/EM auto de 0,8 y formiato de amonio/cloruro de amonio como modificador post-columna. Sobre la base de la información LC-EMⁿ, la composición del pigmento original se representó en % de área UV/VIS.

2. Composición de Pigmento utilizando flujo EM

55 En primer lugar se preparó una muestra disolviendo 1,0 mg de pigmento en 20 mL de dimetilsulfóxido y 200 µL de 1,8-diazabicyclo 5,4,0-undec-7-eno (DBU). La muestra se inyectó a continuación en Esquire-LC de BRUKER.

La detección se realizó por medio de EM utilizando ESI como fuente de ionización, un nebulizador ajustado a 1,36 atm (20 psi) con 10 L/min de gas seco a una temperatura de secado de 350°C, una amplificación del fragmento EM/EM auto de 0,8 y formiato de amonio/cloruro de amonio como modificador post-columna.

La normalización interna de las intensidades del ión molecular de los compuestos pigmentados después de restar el fondo se utilizó para calcular la proporción de compuestos pigmentados en el pigmento.

3. Titulaciones

En las titulaciones, la cantidad del segundo compuestos SEC de acuerdo con la Fórmula (I) se calcula como si todos los compuestos tuvieran solo un grupo carboxilo. Esto conduce a una exageración de la cantidad del segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) presente sobre la superficie del pigmento.

3(a). Titulación de la superficie del pigmento

Se añadieron 1,5 g de pigmento a 150 mL de MeOH y se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. La suspensión de pigmento se tituló a continuación a temperatura ambiente con hidróxido tetrabutilamonio 0,1 N en una mezcla 8 : 2 de tolueno : MeOH. Los electrodos utilizados en la titulación fueron vidrio y Ag/AgCl con una solución 3 molar de cloruro de litio como electrolito interno y externo.

3(b). Potencial de titulación Zeta de la superficie del pigmento

Cuatrocientos veinticinco gramos de agua se llevaron a un pH entre 8,0 y 8,5 por medio de la adición de 25 mL de tampón KOH/Ácido Bórico pH 10 de MERCK. Una suspensión de pigmento se preparó añadiendo 50 g de pigmento a la solución tamponada. Se midió el potencial zeta de esta suspensión mientras se agitaba a la temperatura ambiente con un aparato DT1200 de Dispersion Technology, Inc (USA) durante 30 minutos hasta que el potencial zeta medido estuvo a un valor constante. A continuación comenzó la titulación por medio de la adición de una solución de BAC (34,0 g BAC/L agua) en etapas de 0,2 mL hasta que se alcanzó el punto de carga cero.

4. Tamaño de partícula

El tamaño medio de partícula de las partículas de pigmento en las dispersiones de pigmentos y tintas para inyección de tinta se determinó por medio de espectroscopia de fotocorrelación a una longitud de onda de 633 nm con un láser HeNe a 4 mW sobre una muestra diluida de pigmento al 0,002 %. El analizador del tamaño de partícula utilizado fue Malvern® nano-S asequible de Goffin-Meyvis. El valor medio de Z obtenido de acuerdo con el método ISO13321 se utilizó como el valor del tamaño medio de partícula.

La muestra se preparó diluyendo la dispersión o la tinta con acetato de etilo a 0,002 % de pigmento. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas que consistieron en 6 rondas de 20 segundos. Para unas buenas características de inyección de tinta (características de eyección y calidad de la impresión) el tamaño medio de partícula de las partículas dispersadas debe ser menor de 200 nm, preferiblemente de alrededor de 100 a 175 nm. Se considera que la tinta para inyección de tinta pigmentada es una dispersión de pigmento estable si el tamaño de partícula se mantiene por debajo de 200 nm después de un tratamiento térmico de 7 días a 80°C.

5. Viscosidad

La viscosidad de las dispersiones de pigmentos se midió por medio de un reómetro AR-G2 de TA Instruments en un modo de esfuerzo de cizallamiento controlado a 20°C. El valor a 10 Pa se utilizó para la viscosidad de la dispersión de pigmento.

6. Medición del FSE

El factor de separación espectral FSE de la tinta se calculó utilizando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia depende del pigmento o los pigmentos utilizados:

- Si la tinta coloreada tiene una absorbancia máxima A_{max} entre 400 y 500 nm en ese caso la absorbancia A_{ref} se debe determinar a una longitud de onda de referencia de 600 nm,
- Si la tinta coloreada tiene una absorbancia máxima A_{max} entre 500 y 600 nm en ese caso la absorbancia A_{ref} se debe determinar a una longitud de onda de referencia de 650 nm,
- Si la tinta coloreada tiene una absorbancia máxima A_{max} entre 600 y 700 nm en ese caso la absorbancia A_{ref} se debe determinar a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

La absorbancia se determinó en la transmisión con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó con acetato de etilo para que tuviera una concentración de pigmento de 0,002%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en el modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz utilizando los ajustes de la [Tabla 2](#). Se utilizaron células de cuarzo Quartz con a longitud de paso de 10 mm y se eligió acetato de etilo como blanco.

Tabla 2

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm
Anchura de la rendija	2,0 nm
Intervalo de barrido	1,0 nm
Velocidad de barrido	Rápida (1165 nm/min)
Detector	fotomultiplicador (UV-VIS)

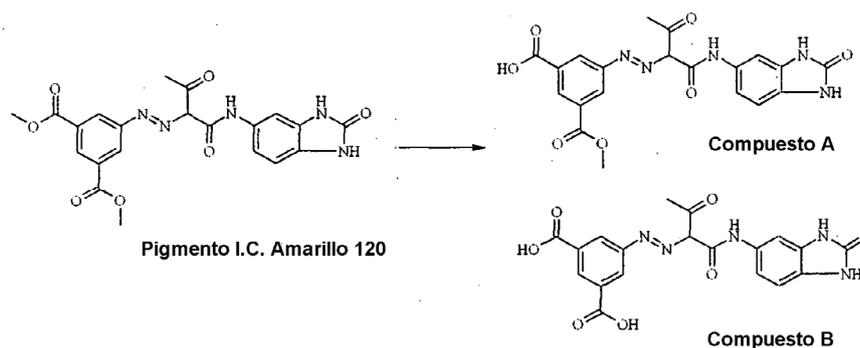
- 5 Las tintas para la inyección de tinta pigmentadas eficaces que exhiben un espectro de absorción estrecho y una alta absorbancia máxima tienen un valor de FSE de más de 30.

EJEMPLO 1

- 10 Este ejemplo ilustra el método para la preparación de un pigmento de acuerdo con la presente invención por medio de la hidrolización del Pigmento I.C. Amarillo 120.

Hidrolización

- 15 El pigmento Pigmento I.C. Amarillo 120 se puede hidrolizar en dos compuestos A y B, que tienen 1 y 2 grupos carboxilo respectivamente:



- 20 El Pigmento I.C. Amarillo 120 solo es asequible de una única fuente comercial y usualmente ya contiene pequeñas cantidades de compuesto A y/o B. Los compuestos A y B están presentes debido a varias razones, tales como la impurezas en la amina aromática utilizada en la reacción de diazotación o la hidrolización incontrolada en la etapa final de la síntesis de pigmento.

- 25 Se encontró que un lote típico de PY120 tenía 0,8 % en peso de compuestos A y B sobre la superficie del pigmento cuando se titulaba mediante BAC. Solo hubo dos valores atípicos que tenían una cantidad de compuestos A y B sobre la superficie del pigmento de 1,5 respectivamente 1,7 % en peso basándose en el peso total del pigmento. Aunque estos pigmentos se podrían dispersar mucho mejor, la calidad de dispersión todavía fue insuficiente.

Hidrolización con H₂SO₄

- 30 Un lote de PY120 que tenía un contenido total de compuestos A y B de 2,9 % en peso basándose en el peso total del pigmento se utilizó para preparar una muestra de pigmento 1.

- 35 En 20 mL agua, se añadieron 1,00 gramos de PY120 y 2,00 mL de H₂SO₄ concentrado y se agitó durante 4 horas a 90° en un recipiente cerrado. Después de eso se enfrió a 20°C. El contenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 50°C para liberar la muestra de pigmento 1.

Hidrolización con NaOH

- 40 El mismo lote se utilizó para preparar la muestra de pigmento 1. En 20 mL agua se añadieron 1,00 gramos de PY120 y 0,0275 g de NaOH concentrado y se agitó durante 4 horas a 90°C en recipiente cerrado. Después de eso se enfrió a 20°C, se añadieron 0,50 mL de ácido acético se añadió para convertir la sal de sodio de los compuestos

A y B en la forma ácida. El contenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 50°C para liberar la muestra de pigmento 2.

- 5 La composición de pigmento de PY120 y las muestras de pigmento 1 y 2 se determinaron por medio de LC-EMⁿ y se muestran en la Tabla 3. Se encontró que la detección del % de área UV/VIS en LC-EM se corresponde muy bien con el % en peso de un compuesto en el pigmento basándose en el peso total de los pigmentos.

Tabla 3

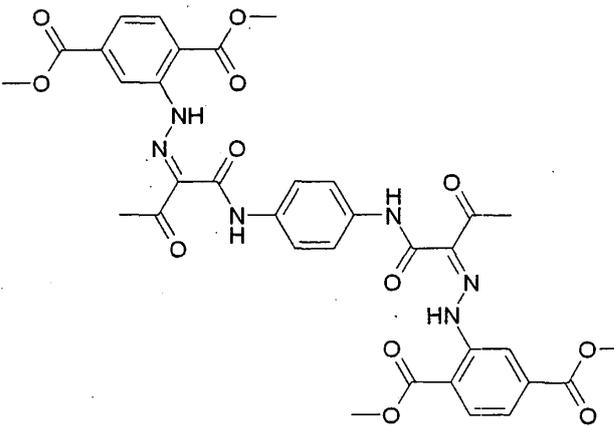
Muestra de Pigmento	Composición de Pigmento (% de área UV/VIS)		
	Pigmento I.C. Amarillo 120 (PM 453)	Compuesto A (PM 439)	Compuesto B (PM 425)
PY120	97,1	2,1	0,8
Muestra 1	96,4	2,8	0,8
Muestra 2	95,0	1,9	3,1

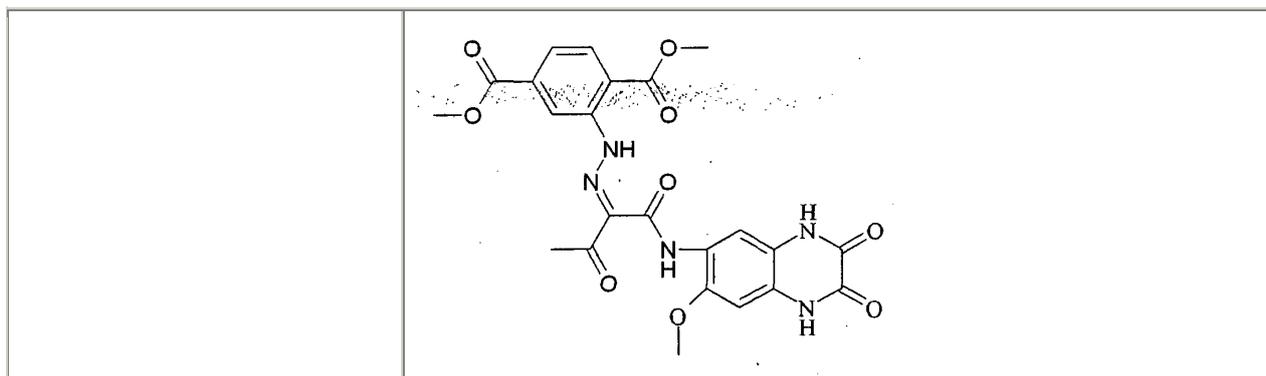
- 10 A partir de la Tabla 3, se puede observar que la cantidad de compuestos A y/o B se incrementó mediante la hidrolización. La hidrolización al compuesto B solo se completó sin embargo por medio del método que utilizaba NaOH concentrado. El descenso del compuesto A para la muestra 2 es debido a la conversión de al menos parte del compuesto A presente sobre la superficie del pigmento en el compuesto B. En un medio alcalino se espera que el
- 15 compuesto A desprotonado pueda ser al menos parcialmente desanclado de la superficie del pigmento permitiendo la hidrolización del segundo grupo éster metílico que normalmente se "pega" a la superficie del pigmento. En un medio ácido, casi no es posible el desanclaje del compuesto A puesto que está protonado y por tanto el compuesto B no se forma prácticamente.

20 EJEMPLO 2

- Este ejemplo ilustra la hidrolización del Pigmento I.C. Amarillo 155 y del Pigmento I.C. Amarillo 213 mostrados en la Tabla 4. Aunque el Pigmento I.C. Amarillo 155 contiene cuatro grupos éster metílico que pueden ser hidrolizados, en la hidrolización se observó que solo se hidrolizó un grupo éster metílico se hidrolizó. Por otra parte en el Pigmento
- 25 I.C. Amarillo 213, se observó la hidrolización a los compuestos que tienen uno y/o dos grupos carboxilo. Se utilizaron los mismos lotes del Pigmento I.C. Amarillo 155 y del Pigmento I.C. Amarillo 213 en la preparación de las muestras.

Tabla 4

Pigmento I.C. Amarillo 155	
Pigmento I.C. Amarillo 213	



Hidrolización con H₂SO₄

5 La hidrolización con H₂SO₄ se realizó exactamente de la misma manera que en el EJEMPLO 1 excepto que el pigmento PY120 se reemplazó por PY155 para la muestra de pigmento 3 y por PY213 para la muestra de pigmento 4.

Hidrolización con HCl

10 En 20 mL agua se añadieron 1,00 gramos de PY155 y 5,00 mL de HCl concentrado y se agitó durante 4 horas a 90°C en un recipiente cerrado. Después de eso se enfrió a 20°C. El contenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 50°C para liberar la muestra de pigmento 5.

La hidrolización con HCl se repitió de la misma manera para PY213 para liberar la muestra de pigmento 6.

15 Hidrolización con NaOH

La hidrolización con NaOH se realizó exactamente de la misma manera que en el EJEMPLO 1 excepto que el pigmento PY120 se reemplazó por PY155 para la muestra de pigmento 7 y por PY213 para la muestra de pigmento 8.

20 Hidrolización con NaOH a 20°C

El efecto de la temperatura a la que se produce la hidrolización se ilustra por medio del siguiente método.

25 En 20 mL agua se añadieron 1,00 gramos de PY155 y 0,0275 g de NaOH concentrado y se agitó durante 16 horas a 20°C en un recipiente cerrado. Después de enfriar a 20°C, se añadieron 0,50 mL de ácido acético. El contenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 50°C para liberar la muestra de pigmento 9.

La hidrolización se repitió de la misma manera para PY213 para liberar la muestra de pigmento 10.

30 La composición pigmento no se pudo determinar mediante LC-EM debido a la escasa solubilidad de las muestras de pigmento en dimetilsulfóxido. Por lo tanto la composición de pigmento se determinó por medio de flujo EM. Este método es menos exacto pero suficiente para el propósito de demostrar la hidrolización. Por añadidura, los resultados se confirmaron por medio de una verificación utilizando RMN.

35

Tabla 5

Muestra de Pigmento	Pigmento I.C. Amarillo 155	Pigmento I.C. Amarillo 213	Compuesto con 1 grupo -COOH	Compuesto con 2 grupos -COOH
PY155	99	---	1	---
PY213	---	98	2	< 1
Muestra 3	99	---	1	---
Muestra 4	---	95	4	1
Muestra 5	97	---	3	---
Muestra 6	---	96	3	1
Muestra 7	97	---	3	---
Muestra 8	---	93	2	5
Muestra 9	99	---	1	---

Muestra de Pigmento	Pigmento I.C. Amarillo 155	Pigmento I.C. Amarillo 213	Compuesto con 1 grupo -COOH	Compuesto con 2 grupos -COOH
Muestra 10	---	98	2	< 1

5 A partir de la Tabla 5, debe quedar claro que en la mayoría de los casos se completó la hidrolización. Si bien la hidrolización se llevó a cabo a lo largo de 16 horas en lugar de 4 horas, no se observó un aumento significativo de compuestos que tienen uno o dos grupos carboxilo en las muestras 9 y 10, que se trataron a 20°C en lugar de 50°C, indicando la importancia de la realización del procedimiento de hidrolización a una temperatura más alta.

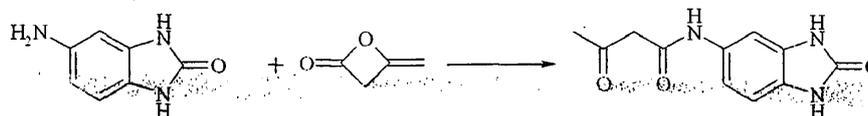
EJEMPLO 3

10 Este ejemplo ilustra que la adición de una cantidad suficiente de segundos compuestos SEC de acuerdo con la Fórmula (I) presentes sobre la superficie del pigmento da como resultado una mejora de la calidad y la estabilidad de la dispersión.

Síntesis de un segundo compuesto SEC-1 de acuerdo con la Fórmula (I)

15

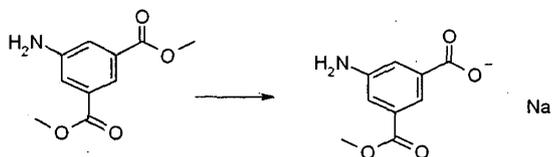
En primer lugar se preparó un reaccionante 1 de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Reaccionante 1

20 Una suspensión de 14,9 g (0,1 moles) de 5-aminobenzimidazolona en 200 mL acetonitrilo se calentó a alrededor de 100°C y se añadieron 8,4 g (0,1 moles) de diceteno. Después de la adición del diceteno, la temperatura se mantuvo a 100°C durante 2 horas antes de que se enfriara la carga. El producto resultante, el reaccionante 1, se filtró y se lavó con acetonitrilo. El rendimiento fue de 87%.

25 A continuación se preparó un reaccionante 2 de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:

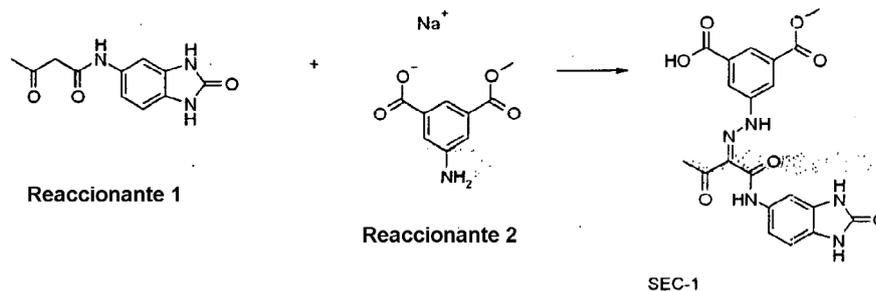


Reaccionante 2

30 Se calentaron 104,5 g (0,5 moles) de dimetil-5-amino-isoftalato en 1000 mL de metanol a alrededor de 60°C y se añadieron 69,0 g (0,55 moles) de NaOH. Después de agitar la disolución a 60°C durante una hora, se añadieron 0,3 mL de ácido acético. El metanol se evaporó hasta que quedaron 300 mL de disolución, que a continuación se enfrió a 20°C. A continuación se añadieron 300 mL de acetato de metilo y la disolución se filtró y se lavó con acetato de metilo y se filtró de nuevo. El producto filtrado se secó para evaporar todo el disolvente. A continuación se añadieron 300 mL de acetato de metilo y 10 mL de metanol y la mezcla se filtró, se lavó con acetato de metilo y se filtró de nuevo, para secarlo finalmente a 50°C. Se obtuvieron 47 g de reaccionante 2.

35

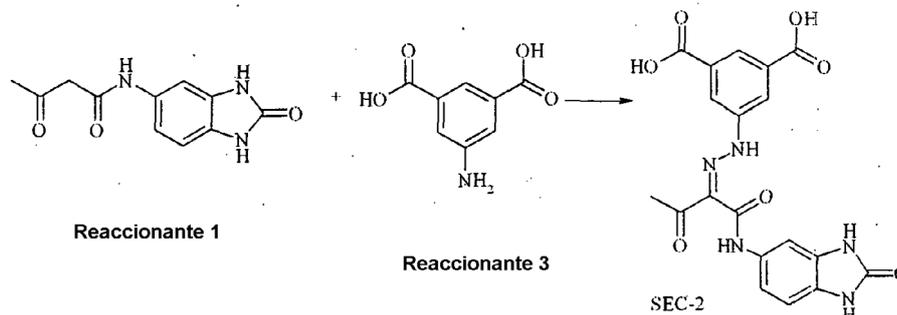
La formación del segundo compuesto SEC-1 de acuerdo con la Fórmula (I), se completó por medio de la diazotación del reaccionante 2 y el posterior acoplamiento con el reaccionante 1 de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



A 21,7 g (0,1 moles) del reaccionante 2 en 300 mL agua se les añadieron 0,9 g de nitrito de sodio. La solución se vertió en 500 mL de metanol y se enfrió a 0°C. Se añadieron lentamente 36,0 g de ácido clorhídrico concentrado. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura entre 0 y 5 °C. Al cabo de 15 minutos el exceso de nitrito se neutralizó por medio de la adición de 3,0 g (0,03 moles) de ácido sulfámico seguido de la adición de 25,0 g (0,3 moles) de carbonato de sodio. Mientras se elaboraba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 moles) del reaccionante 1 en una mezcla de 200 mL metanol con 100,0 mL agua y 12,5 g de NaOH. Esta disolución se añadió gota a gota agitando a la solución de la sal de diazonio mientras la temperatura se mantenía a 20°C durante aproximadamente 2 horas. Se añadieron 500 mL de agua y 30 ml de ácido acético a la mezcla que se agitó durante 16 horas a 20°C. El producto de color amarillo se filtró y se lavó con agua y a continuación se secó a 50°C. Se obtuvieron 35 g de SEC-1.

Síntesis de un segundo compuesto SEC-2 de acuerdo con la Fórmula (I)

La formación del segundo compuesto SEC-2 de acuerdo con la Fórmula (I), se completó por medio de la diazotación del reaccionante 3 y posterior acoplamiento con el reaccionante 1 de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Se disolvieron 18,1 g (0,1 moles) del reaccionante 3 en 300 mL agua por medio de la adición de 10 mL (0,1 moles) de una disolución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 moles) de nitrito de sodio y la disolución incolora se añadió gota a gota a ácido clorhídrico concentrado refrigerado (29,98 mL; 0,36 moles). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura entre 0 y 5 °C. Al cabo de 15 minutos el nitrito en exceso se neutralizó por medio de la adición de 3,0 g (0,03 moles) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 por medio de la adición de 25,2 g (0,3 moles) de carbonato de sodio. Mientras se elaboraba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 moles) del reaccionante 1 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 moles) de una solución al 29 % hidróxido de sodio. Esta disolución se añadió gota a gota a la disolución de la sal de diazonio y se formó inmediatamente una suspensión de color amarillo. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante alrededor de 3 horas y el producto de color amarillo SEC-2 se filtró y se lavó con metanol. El rendimiento fue de 70 %.

Preparación y evaluación de las dispersiones de pigmentos

Se utilizó un lote típico de PY120 para preparar las dispersiones de pigmentos no acuosas 2 a 6 por medio de la adición de cantidades crecientes de compuesto SEC-1 (correspondiente al compuesto A con 1 grupo carboxilo) y las dispersiones de pigmentos no acuosas 7 a 10 por medio de la adición de cantidades crecientes de compuesto SEC-2 (correspondiente al compuesto B con 2 grupos carboxilo). Todas las dispersiones de pigmentos 1 a 10 se prepararon de la misma manera para obtener una composición como se describe en la Tabla 6 y Tabla 7 excepto que parte del medio de dispersión DEGDEE en la mezcla de molturación se utilizó para compensar la cantidad de compuesto SEC-1 o SEC-2.

Tabla 6

% en peso de compuesto:	Dispersión de pigmento					
	1	2	3	4	5	6
PY120	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Solsperse® 32000	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
SEC-1	---	0,05	0,15	0,30	0,60	0,80
DEGDEE	70,00	69,95	69,85	69,70	69,40	69,20

Tabla 7

% en peso de compuesto:	Dispersión de pigmento			
	7	8	9	10
PY120	15,00	15,00	15,00	15,00
Solsperse® 32000	15,00	15,00	15,00	15,00
SEC-2	0,15	0,30	0,60	0,80
DEGDEE	69,85	69,70	69,40	69,20

- 5 Se preparó una mezcla de molturación con 15 % en peso de pigmento y 15 % en peso de dispersante por medio de la adición del pigmento PY120, el dispersante polimérico Solsperse® 32000 y opcionalmente el compuesto SEC-1 o SEC-2 al medio de dispersión DEGDEE. La mezcla de molturación se molturó a continuación enfriando con un NETZSCH® LABSTAR1 a un volumen de carga de 50 % con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro ("medios de trituration con circonio de alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.) y un tiempo de residencia de 45 minutos.

15 El lote de pigmento de PY120 se tituló con BAC para determinar la cantidad de compuestos A y B sobre la superficie del pigmento ("Superficie A+B" de la Tabla 8). Para las dispersiones de pigmentos 2 a 10, la cantidades de SEC-1 y SEC-2 presente en las dispersiones de pigmentos se añadieron a la "Superficie A+B". Se determinaron el tamaño medio de partícula y la viscosidad de las dispersiones de pigmentos no acuosas y también se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Dispersión de pigmento	SEC	Superficie A+B	Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad (mPa.s)
1	---	1,1	298	22788
2	SEC-1	1,4	219	35
3	SEC-1	2,1	179	16
4	SEC-1	3,1	156	12
5	SEC-1	5,1	155	12
6	SEC-1	6,4	152	13
7	SEC-2	2,1	192	20
8	SEC-2	3,1	161	15
9	SEC-2	5,1	159	12
10	SEC-2	6,4	155	13

- 20 La Tabla 8 muestra que la dispersión de pigmento 1 tenía una mala calidad de dispersión, mientras que la dispersión de pigmento 2 casi alcanzó la calidad de dispersión requerida. Las dispersiones de pigmentos 3 a 10 manifestaron todas una buena calidad de dispersión.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la mejora de la calidad de dispersión del pigmento Pigmento I.C. Amarillo 120 que tenía una superficie del pigmento que comprendía una cantidad suficiente del segundo compuesto SEC obtenido por medio de hidrolización.

Hidrolización con H₂SO₄

El procedimiento de hidrolización con H₂SO₄ según se describe en EJEMPLO 1 se repitió pero a una temperatura de 100°C.

Se utilizó el mismo lote de PY120 del EJEMPLO 3. En 2000 mL agua, se añadieron 200 gramos de PY120 y 400 gramos de H₂SO₄ concentrados y a continuación se agitó durante 4 horas a 100°C en un recipiente cerrado. Después de eso, se enfrió a 20°C. El contenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 50°C para liberar la muestra de pigmento 11.

La composición de pigmento de PY120 y de la muestra de pigmento 11 se determinó por medio de LC-EM. Los resultados se muestran en la Tabla 9. Se encontró que la detección del % de área UV/VIS en LC-EM se corresponde muy bien con el % en peso de un compuesto en el pigmento basándose en el peso total del pigmento.

Tabla 9

Muestra de pigmento	Composición de pigmento (% en área UV/VIS)		
	Pigmento I.C. Amarillo 120 (PM 453)	Compuesto A (PM 439)	Compuesto B (PM 425)
PY120	97,1	2,1	0,8
Muestra 11	95,6	3,2	1,2

A partir de la Tabla 9, se puede observar que la cantidad de compuestos A y B aumentó por medio de la hidrolización.

La muestra de pigmento 11 también se tituló con BAC. La cantidad de compuestos A y B sobre la superficie del pigmento (Superficie A+B) se muestra en la Tabla 10, así como el contenido total de compuestos A y B (Contenido total A+B) en el pigmento.

Preparación y evaluación de las dispersiones de pigmentos

La dispersión de pigmento 1 del EJEMPLO 3, que comprendía el lote de PY120 no tratado, se comparó con la dispersión de la muestra de pigmento 11. Esta dispersión de pigmento 11 de la muestra de pigmento 11 se preparó de la misma manera, excepto que el tiempo de residencia fue solo de 35 minutos en lugar de 45 minutos.

El tamaño medio de partícula y la viscosidad de la dispersiones de pigmentos no acuosas 1 y 7 se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Dispersión de pigmento	% en peso del peso total del pigmento		Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad (mPa.s)
	Contenido total A+B	Superficie A+B		
1	2,9	1,1	298	22788
11	4,4	3,9	166	18

La Tabla 10 muestra que la dispersión de pigmento 1 exhibió una calidad de dispersión mala, mientras que la dispersión de pigmento 11 manifestó una buena calidad de dispersión.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la mejora de la calidad de dispersión de PY213 por medio de la adición de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I).

Preparación y evaluación de las dispersiones de pigmentos

Un lote de PY213 se tituló para determinar la cantidad de compuestos C, D y/o E de la Tabla 11 sobre la superficie del pigmento.

5

Tabla 11

Compuesto C	
Compuesto D	
Compuesto E	

Todas las dispersiones de pigmentos 12 a 17 se prepararon de la misma manera para obtener una composición como la descrita en la Tabla 12, excepto que parte del disolvente DEGDEE en la mezcla de molturación se utilizó para compensar la cantidad creciente de compuesto SEC-2.

10

Tabla 12

% en peso de compuesto:	Dispersiones de pigmentos					
	12	13	14	15	16	17
PY213	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Solsperse® 32000	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
SEC-2	---	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50
DEGDEE	70,00	69,75	69,50	69,25	69,00	68,50

Una mezcla de molturación con 15 % en peso de pigmento y 15 % en peso de dispersante se preparó por medio de la adición del pigmento PY213, el dispersante polimérico Solsperse® 32000 y opcionalmente el compuesto SEC-2 al disolvente DEGDEE. La mezcla de molturación se molturó a continuación enfriando con NETZSCH® LABSTAR1 a una carga de 50 % en volumen con microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm diámetro

15

("medio de trituración con circonio de alta resistencia al desgaste " de TOSOH Co.) y un tiempo de residencia de 45 minutos.

5 Se determinaron el tamaño medio de partícula y la viscosidad de la dispersiones de pigmentos no acuosas. La cantidad de compuestos que tienen grupos carboxilo (véase "% en peso de compuestos SEC sobre la superficie del pigmento" de la Tabla 13) sobre la superficie del pigmento del lote PY213 se determinó por medio de titulación con hidróxido de tetrabutilamonio. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

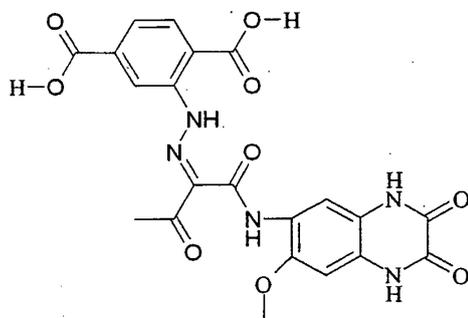
Tabla 13

Dispersión de pigmento	% en peso de compuestos SEC sobre la superficie del pigmento	Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad (mPa.s)
12	0,5	190	129
13	2,2	115	23
14	3,8	111	20
15	5,5	115	23
16	7,2	113	20
17	10,5	115	24

10 La Tabla 13 muestra que la dispersión de pigmento 12 tenía una calidad de dispersión mala, mientras que las dispersiones de pigmentos 13 a 17 que tenían al menos 2,0 % en peso exhibieron todas una buena calidad de dispersión.

15 EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra la mejora de la estabilidad de dispersión de PY213 por medio de la adición de un segundo compuesto SEC-3 de acuerdo con la Fórmula (I) que tenía una mayor similitud con el Pigmento I.C. Amarillo 213 que SEC-1.



SEC-3

Síntesis de SEC-3

25 El compuesto SEC-3 se sintetizó partiendo de PY213 de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



SEC-3

30 Se recogieron 30,0 g de PY213 y a esto se añadieron 2000 mL, seguido de la adición de 80 g de NaOH concentrado. Esta mezcla se agitó durante 20 minutos a 75°C. La mezcla se enfrió a 60°C y se añadieron 100 mL de CH₃COOH. A continuación, la mezcla se enfrió adicionalmente y se mantuvo a 20°C durante 16 horas. El producto resultante se filtró y se lavó con agua, y finalmente se secó a 50°C. Esto dio como resultado 28 g de SEC-3.

Preparación y evaluación de las tintas para inyección de tinta

5 Se prepararon dos tintas para inyección de tinta TINTA 1 y TINTA 2 de la misma manera para obtener una composición como la descrita en la Tabla 14, excepto que el compuesto SEC-3 estuvo o bien presente o bien ausente. En ausencia de compuesto SEC-3, se utilizó una concentración de pigmento de 5,00 % en peso en lugar de 4,50 % en peso.

Tabla 14

% en peso de componente	TINTA 1	TINTA 2
PY213	5,00	4,50
SEC-3	---	0,50
Solsperse® 32000	5,00	5,00
DEGDEE	90,00	90,00

10 Se elaboró una composición de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico Solsperse® 32000, opcionalmente el compuesto SEC-3 y el disolvente orgánico DEGDEE con un mezclador Dissolver y con posterioridad tratando esta mezcla con un procedimiento con molino de rodillos utilizando microesferas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm diámetro ("medios de trituración con circonio de alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.). Un matraz de polietileno de 60 mL se cargó hasta la mitad de su volumen con microesferas de trituración y 20 mL de la mezcla. El matraz se cerró con una tapa y se colocó en el molino de rodillos durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. después de la molturación la dispersión se separó de las microesferas utilizando una tela de filtro.

Evaluación de las tintas para inyección de tinta

20 El tamaño medio de partícula y el factor de separación espectral FSE se determinaron después de un tratamiento con calor de 7 días a 80°C para ambas. Los resultados se enumeran en la Tabla 15.

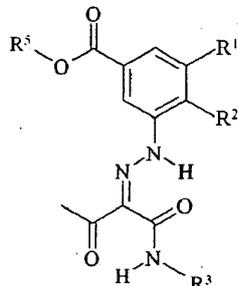
25

Inkjet tinta	SEC-3	Al cabo de 7 días a 80°C	
		FSE	tamaño de partícula
TINTA 1	No	30	310 nm
TINTA 2	Si	62	161 nm

La Tabla 15 muestra que la TINTA 2 exhibe una buena estabilidad de dispersión.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento coloreado que contiene, basándose en el peso total del pigmentos, al menos 70,0 % en peso de un primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) :

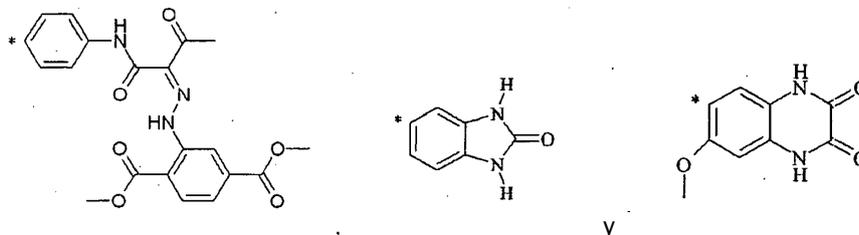


5

Fórmula (I),

donde uno de R¹ y R² es hidrógeno y el otro de R¹ y R² representa -COOR⁴.
R⁴ y R⁵ representan metilo;

10 R³ se selecciona del grupo que consiste en:



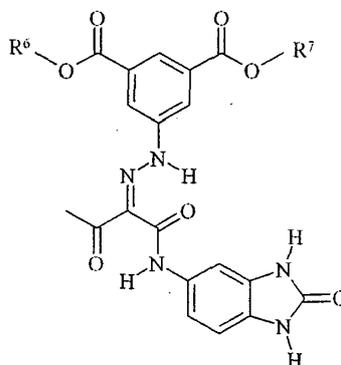
y

15 representando C* el punto de anclaje de R³ al nitrógeno en la Fórmula (I); y teniendo una superficie del pigmento que comprende entre 2,0 y 30,0 % en peso, basándose en el peso total del pigmento, de un segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen el mismo significado que antes con la excepción de que al menos uno de R⁴ y R⁵ representa hidrógeno.

20 2. El pigmento coloreado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) está presente entre 2,5 y 15,0 % en peso basándose en el peso total del pigmento coloreado.

25 3. El pigmento coloreado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el primer compuesto COP de acuerdo con la Fórmula (I) se corresponde con la estructura química de un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213.

4. El pigmento coloreado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) está representado por



30 donde R⁶ y R⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que al menos uno de R⁶ y R⁷ representa hidrógeno.

5. El pigmento coloreado de acuerdo con la reivindicación 4, donde R⁶ y R⁷ representan ambos hidrógeno.

6. Un método de preparación de un pigmento coloreado como se define por medio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las etapas de:

5 a) proporcionar un medio líquido que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y

b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1) y/o b2):

10 b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico $-COOR^4$ y $-COOR^5$ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;

b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado; y

15 c) eliminar el medio líquido para obtener un pigmento coloreado seco.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6 donde el medio líquido es un medio acuoso.

8. Un método de preparación de una dispersión de pigmento no acuosa que comprende las etapas de:

20 a) proporcionar un medio líquido no acuoso que comprende un pigmento coloreado seleccionado del grupo que consiste en Pigmento I.C. Amarillo 120, Pigmento I.C. Amarillo 155, Pigmento I.C. Amarillo 175 y Pigmento I.C. Amarillo 213; y

25 b) formar una superficie del pigmento que comprende el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) por medio de la realización de la etapa b1 y/o b2):

b1) hidrolizar uno o dos de los grupos éster metílico $-COOR^4$ y $-COOR^5$ de las moléculas de pigmento coloreado sobre la superficie del pigmento;

30 b2) añadir el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) al medio líquido que comprende el pigmento coloreado.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, donde se elimina parte del medio líquido no acuoso.

35 **10.** El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 donde el pigmento se dispersa en el medio de dispersión no acuoso por medio de molturación y/o energía ultrasónica.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, donde el segundo compuesto SEC de acuerdo con la Fórmula (I) añadido al medio líquido que comprende el pigmento coloreado tiene un peso molecular menor que el pigmento coloreado.

40 **12.** El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 donde la etapa b1) se realiza a una temperatura de al menos 40°C.

45 **13.** A dispersión de pigmento no acuosa que comprende el pigmento coloreado como se define por medio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

14. La dispersión de pigmento no acuosa de acuerdo con la reivindicación 13, donde el tamaño medio de partícula determinado por medio de espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser HeNe de 4mW sobre una muestra diluida con acetato de etilo a una concentración de pigmento de 0,002 % es menor de 200 nm.

50 **15.** La dispersión de pigmento no acuosa de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, donde la dispersión de pigmento no acuosa es un tinta para inyección de tinta curable por medio de radiación.