



11) Número de publicación: 2 376 465

51 Int. Cl.: **C09B 67/22 C09D 11/02**

(2006.01) (2006.01)

(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
\sim	TIVIDOGGICIA DE L'ATTENTE EGITOT EA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 05111357 .9
- 96 Fecha de presentación: 28.11.2005
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1790697
 97 Fecha de publicación de la solicitud: 30.05.2007
- (54) Título: DISPERSIONES DE PIGMENTOS NO ACUOSAS QUE CONTIENEN SINERGISTAS DE DISPERSIÓN ESPECÍFICOS.
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 14.03.2012

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. SEPTESTRAAT 27 2640 MORTSEL, BE

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: **14.03.2012**
- 72 Inventor/es:

Deroover, Geert y Point, Nicolas

74 Agente/Representante:
Temiño Ceniceros, Ignacio

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

Dispersiones de pigmentos no acuosas que contienen sinergistas de dispersión específicos.

5 Campo técnico

10

15

20

25

45

60

Esta invención se refiere a dispersiones de pigmentos estables y tintas de chorro pigmentadas que contienen pigmentos de color que se estabilizan mediante dispersantes poliméricos en un medio no acuoso y emplean sinergistas de dispersión que presentan una similitud estructural con los pigmentos de color.

Estado de la técnica

Las dispersiones de pigmentos se preparan usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas pigmentarias en un medio de dispersión. Los dispersantes son generalmente materiales tensioactivos que presentan una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante reduce sustancialmente la energía de dispersión necesaria. Las partículas pigmentarias dispersas pueden tender a reaglomerarse tras la operación de dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. La utilización de dispersantes contrarresta además esta tendencia a la reaglomeración de las partículas pigmentarias.

El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se usa para tintas de chorro. Una dispersión inadecuada se manifiesta en forma de aumentos de viscosidad en sistemas líquidos, pérdidas de brillo y/o cambios de matiz. Además, es necesaria una dispersión particularmente buena de las partículas pigmentarias para garantizar un paso fluido de las partículas pigmentarias a través de las boquillas del cabezal de impresión, que apenas suelen tener unos cuantos micrómetros de diámetro. Además, en los períodos de espera de la impresora, debe evitarse la aglomeración de las partículas pigmentarias y la obstrucción de las boquillas de la impresora asociada con ella.

Los dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula grupos denominados de anclaje que se adsorben a los pigmentos que van a dispersarse. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas sobresalientes mediante las cuales las partículas pigmentarias se vuelven compatibles con el medio de dispersión y, al hacerlo, estabilizan las partículas pigmentarias en el medio de dispersión. Los dispersantes poliméricos ordinarios son copolímeros de injerto y copolímeros de bloque.

En tintas de chorro acuosas, los dispersantes poliméricos suelen contener grupos de anclaje hidrófobos que muestran una elevada afinidad por la superficie del pigmento y cadenas poliméricas hidrófilas para estabilizar los pigmentos en el medio de dispersión acuoso.

La preparación de dispersiones estables y térmicamente adecuadas con partículas submicrométricas es más difícil en las tintas de chorro no acuosas, como las tintas de chorro curables por radiación y basadas en disolventes y en aceites. Cuando presentan una superficie no polar, los pigmentos son especialmente difíciles de dispersar.

Estos problemas han llevado a diseñar dispersantes poliméricos muy específicos en los que los grupos de anclaje son derivados de pigmentos. Por ejemplo, el documento EP 0763378 A (TOYO INK) describe una composición de pigmentos que comprende un agente de dispersión de pigmento de tipo no acuoso que tiene una parte que presenta una elevada afinidad por un pigmento e incluye al menos un tipo seleccionado del grupo que se compone de en un tinte orgánico, antraquinona o acridona solo en el extremo terminal o en los dos extremos terminales de al menos un polímero seleccionado de un polímero de uretano lineal, un polímero acrílico lineal y un pigmento.

Otra estrategia para la dispersión de pigmento con superficies no polares en medios de dispersión no acuosos es cambiar la superficie por una superficie más polar añadiendo compuestos denominados sinergistas de dispersión. Un sinergista de dispersión es un compuesto que fomenta la adsorción del dispersante polimérico en la superficie del pigmento. Es recomendable que el sinergista presente la estructura química del pigmento, es decir, que comprenda uno o más grupos de ácido sulfónico o sales de amonio del/de los mismo(s).

El documento US 4461647 (ICI) describe una dispersión de un pigmento en un líquido orgánico que contiene un compuesto disazo asimétrico insoluble en agua que comprende un grupo divalente central sin sustituyentes ácidos u otros sustituyentes iónicos unido mediante grupos azo a dos grupos terminales monovalentes y que se caracteriza por el hecho de que un grupo terminal, el primero, carece de sustituyentes ácidos u otros sustituyentes iónicos y el otro grupo terminal, el segundo, porta un solo grupo sal del ácido amónico sustituido.

El documento US 4057436 (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos usando agentes dispersantes poliméricos o resinosos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado en el que

existen entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos tres cadenas unidas al átomo N del ión de amonio sustituido.

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

Hasta donde alcanza nuestro conocimiento solo se han comercializado dos productos, pigmento azul C.I. 15 y pigmento amarillo C.I. 12, que en ambos casos han sido sustituidos por grupos de ácido sulfónico. Aunque estos sinergistas de dispersión funcionan bien con algunos pigmentos, no ofrecen una calidad de dispersión aceptable en muchos otros pigmentos en medios no acuosos.

El documento EP 1146088 A (TOYO INK MFG CO) describe un método para la producción de un pigmento disazo en el cual tiene lugar una reacción de acoplamiento mientras que se administra a una solución acuosa ácida una solución acuosa de tetrazol que contiene un componente de tetrazol de bencidina y una solución acuosa de acoplador que contiene una mezcla de componentes de acoplamiento.

El documento EP 0957136 A (DAINIPPON INK) describe un pigmento con una excelente dispersibilidad y una composición de pigmento disazo que comprende un pigmento disazo y un aditivo para un pigmento disazo que contiene seis tipos de compuestos disazos y que se forma mediante m-xilidida de ácido acético reactiva, o-toluidida de ácido acético y ácido benzoico de 2-acetoacetilamino, los cuales actúan como componentes de acoplamiento, con un componente de tetrazol de 3,3-diclorobencidina, que actúa como componente de tetrazol.

El documento US 3759731 (HOECHST) describe un pigmento/sinergista de dispersión combinado con una resina alquídica modificada con aceite (consúltese el ejemplo 10) que normalmente se utiliza como aglutinante pero que contiene además propiedades dispersantes.

El documento GB 2356634 (ILFORD IMAGING) trata sobre grupos COO que contienen derivados de pigmentos empleados en sistemas acuosos.

- 30 Es necesaria la dispersión de otros pigmentos, ya que cada uno de ellos posee un conjunto distinto de propiedades. Los pigmentos de las tintas de chorro se seleccionan en función de las propiedades necesarias para su aplicación. De este modo, en aplicaciones de chorro de tinta para exteriores la estabilidad a la luz puede ser más importante que la generación de imágenes de chorro de tinta con una fuerza de color elevada.
- Para obtener una calidad de imagen uniforme, las tintas de chorro exigen una estabilidad de dispersión que permita soportar altas temperaturas (por encima de 60 °C) durante el transporte de la tinta hasta los usuarios, realizar inyecciones a temperaturas elevadas y tolerar cambios en el medio de dispersión de la tinta de chorro durante su utilización, como por ejemplo la evaporación del disolvente y el aumento de concentraciones de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

Por lo tanto, poder preparar tintas de chorro de pigmentos usando sinergistas de dispersión en un medio no acuoso para una amplia variedad de pigmentos de color resulta muy conveniente.

Objetos de la invención

5

10

15

20

25

45

Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones de pigmentos no acuosas que ofrezcan una elevada estabilidad de dispersión.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar sinergistas de dispersión para dispersar una amplia variedad de pigmentos de color.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de chorro no acuosas estables que generen imágenes de gran calidad y con una densidad óptica elevada.

55 La siguiente descripción revelará otros objetos adicionales de la invención.

Resumen de la invención

La obtención de tintas de chorro con una densidad óptica elevada y una estabilidad de dispersión alta en medios de dispersión no acuosos usando un sinergista de dispersión coloreado en el que la parte aniónica coloreada del sinergista de dispersión presenta una similitud estructural con el pigmento de color pero con un tamaño inferior al de éste ha resultado un descubrimiento sorprendente.

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de color, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión en un medio de dispersión en el que el sinergista de dispersión se representa mediante la Fórmula (I):

en la que

5

10

15

25

30

45

55

AR₁ y AR₂ representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, con la condición de que R, AR₁ o AR₂ contengan al menos un anión carboxilato y de que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión sea inferior al 98% del peso molecular del pigmento de color; y en la que la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta de chorro de tinta curable.

La siguiente descripción revelará otras ventajas y realizaciones adicionales de la presente invención.

Descripción de la invención

Definiciones

El término "colorante", en la acepción empleada en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

El término "tinte", en la acepción empleada en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante con una solubilidad de 10 mg/l o más en el medio en el que éste se aplica y en las condiciones ambientales apropiadas.

El término "pigmento" se define en el documento DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es casi insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales apropiadas y que, por tanto, presenta una solubilidad de menos de 10 mg/l en dicho medio.

El término "C.I." se emplea en la descripción de la presente aplicación como abreviatura de *Colour Index* (índice de color).

El término "dispersión", en la acepción empleada en la descripción de la presente invención, hace referencia a una mezcla íntima de al menos dos substancias, una de las cuales – denominada fase dispersa o coloide – se encuentra distribuida uniformemente en un estado muy finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.

El término "dispersión de pigmento no acuosa", en la acepción empleada en la presente invención, hace referencia a 40 una dispersión de pigmento que no contiene o que casi no contiene agua, es decir, que presenta un contenido de agua inferior a 5% en peso en relación con la dispersión de pigmento.

El término "radiación actínica", en la acepción empleada en la presente invención, hace referencia a radiación electromagnética que puede iniciar reacciones fotoquímicas.

El término "factor de separación espectral", en la acepción empleada en la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción 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 mayor λ_{ref}).

La abreviatura "SSF" (siglas en inglés), se emplea en la descripción de la presente invención para hacer referencia al factor de separación espectral.

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: 5-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo; etc.

El término "grupo acilo" hace referencia a los grupos –(C=O)–arilo y –(C=O)–alquilo.

El término "grupo alifático" hace referencia a los grupos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos saturados.

5 El término "grupo alifático insaturado" hace referencia a los grupos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos que contienen al menos un doble o triple enlace.

El término "grupo aromático", en la acepción empleada en la descripción de la presente invención, hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos que se caracterizan por presentar grandes energías de resonancia, por ejemplo de benceno, naftaleno y antraceno.

El término "grupo hidrocarbonado alicíclico" hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono cíclicos que no forman un grupo aromático, por ejemplo de ciclohexano.

El término "sustituido", en la acepción empleada en la presente invención, se refiere a que uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno de uno o más átomos de carbono en un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo aromático o un grupo alifático están sustituidos por otro átomo, por ejemplo un átomo de halógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de selenio o un átomo de teluro. Dichos sustituyentes incluyen grupos hidroxilo, grupos éter, grupos ácidos carboxílicos, grupos éster y grupos amina.

El término "grupo heteroatómico" hace referencia a un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos se sustituye por un átomo distinto del carbono, como por ejemplo un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de teluro.

El término "grupo heterocíclico" hace referencia a un grupo hidrocarbonado alicíclico en el que al menos uno de los átomos de carbono cíclicos se sustituye por un átomo distinto del carbono, como por ejemplo un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de teluro.

Dispersiones de pigmentos

10

25

30

35

40

55

60

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención contiene al menos cuatro componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante polimérico, (iii) un sinergista de dispersión y (iv) un medio de dispersión.

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un biocida.

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta.

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención es una tinta de chorro curable seleccionada a partir del grupo consistente en tintas de chorro pigmentadas basadas en disolvente orgánico, basadas en aceite y curables. La tinta de chorro pigmentada curable debe ser, preferiblemente, curable por radiación. La viscosidad de la tinta de chorro pigmentada debe ser, preferiblemente, inferior a 100 mPa.s a 30 °C. La viscosidad de la tinta de chorro pigmentada debe ser, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior a 30 mPa.s, inferior a 15 mPa.s o de entre 6 y 10 mPas a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de expulsión por chorro entre 10 y 70 °C.

La dispersión de pigmento curable puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que posean diferentes grados de funcionalidad. Puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o de funcionalidades más elevadas. La tinta de chorro pigmentada curable puede incluir un catalizador denominado iniciador para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero debe ser preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que la que necesitan 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 tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador fotoácido.

Sinergistas de dispersión

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención contiene al menos un sinergista de dispersión. Puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar la estabilidad de dispersión.

- 5 Los sinergistas de dispersión se componen de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión debe mostrar una cierta similitud con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.
- El sinergista debe sumarse a la cantidad establecida de dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/ porcentaje en peso de sinergista de dispersión debe establecerse entre 2:1 y 100:1, y preferiblemente entre 2:1 y 20:1.
- 15 Parte aniónica de los sinergistas de dispersión

La parte aniónica del sinergista de dispersión debe contener al menos un anión carboxilato. En una realización preferida de la invención, el anión carboxilato mínimo contiene un protón como equivalente catiónico que forma un grupo ácido carboxílico. El sinergista de dispersión puede contener dos o más grupos ácidos carboxílicos, preferiblemente en una metaposición o paraposición del anillo fenilo. La utilización de combinaciones con otros tipos de grupos ácidos o sales de los mismos, como por ejemplo el ácido sulfónico y el ácido fosfórico o sus sales, también puede plantear ventajas.

- La parte aniónica del sinergista de dispersión debe tener un peso molecular inferior al del pigmento de color. El peso molecular del parte aniónica del sinergista de dispersión debe ser, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior al 98%, inferior al 95% e inferior al 90% del peso molecular del pigmento de color. La parte aniónica del sinergista de dispersión debe tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular inferior a 700 o inferior a 600.
- 30 En una realización, la dispersión de pigmento no acuosa contiene un sinergista de dispersión representado mediante la Fórmula (I):

Fórmula (I)

35 en la que

20

AR₁ y AR₂ representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, con la condición de que R, AR₁ o AR₂ contengan al menos un anión carboxilato.

En una realización preferida, la dispersión de pigmento no acuosa contiene un sinergista de dispersión representado mediante la Fórmula (II):

$$\begin{array}{c|c}
R3 \\
R4 \\
R1 \\
R5 \\
NH \\
R10 \\
R6 \\
R7 \\
R10 \\
R8 \\
R9 \\
R8$$

Fórmula (II)

5 en la que

10

uno de los elementos de R1 a R11 representa o contiene al menos un anión carboxilato y su protón o catión; si uno de los elementos de R1 a R11 no representa o contiene el anión carboxilato mínimo mencionado y su protón o catión, se selecciona independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo amida y un átomo de halógeno o;

R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico. Preferiblemente, el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es imidazolona o 2,3-dihidroxipirazina, de manera que en la Fórmula (II) se formen un anillo de benzimidazolona y un anillo de 2,3-dihidroxiquinoxalina, respectivamente.

Los sinergistas de dispersión adecuados de la Fórmula (I) incluyen los sinergistas de dispersión descritos en la <u>Tabla</u> <u>1</u>.

Tabla 1

SYN-2	O N NH O NO NHO O
SYN-3	
SYN-4	O N NH O NO NHO O

SYN-5	O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
SYN-6	O H H N H
SYN-7	O N NH NH HO O

SYN-8	$\begin{array}{c} O \\ O $
SYN-9	
SYN-10	NO ₂ NH NH O O HN O OH

SYN-11	NO ₂ NH NH O O HN OH
SYN-12	NO ₂ NH NH NH O HO O

SYN-13	NO ₂ NH NH O HO OH
SYN-14	NH OH NHOH NOH NOH NOH NOH NOH NOH NOH NOH

SYN-15	O HN OH HO O
SYN-16	O HN OH
SYN-17	O HN OH

SYN-18	O HN OH
SYN-19	NH OH NH OH NH OH NH OH NH OH

SYN-20	O = S - OH O = N H O HN NH OH NH NH OH NH OH NH NH OH NH NH OH NH NH OH NH NH NH OH NH NH NH NH OH NH
SYN-21	O HZ H

SYN-22	O OH O NH OH N NH OH N NH OH N NH OH N NH OH
SYN-23	OH O NH OH NH OH NH NH
SYN-24	O O O O O O O O O O O O O O O O O O O

SYN-25	O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
SYN-26	O NH O O O O O O O O O O O O O O O O O O

SYN-27	O O OH OH
SYN-28	O NH O HN O OH

SYN-29	O NH O HN O HO O
SYN-30	O OH NH O H NH O NH O NH O NH O NH O NH

_	,
SYN-31	O OH NH O H N H N H N H N H N H N H N H
SYN-32	O NH OH O H N H
SYN-33	OH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON NH ON ON ON ON ON ON ON ON ON ON

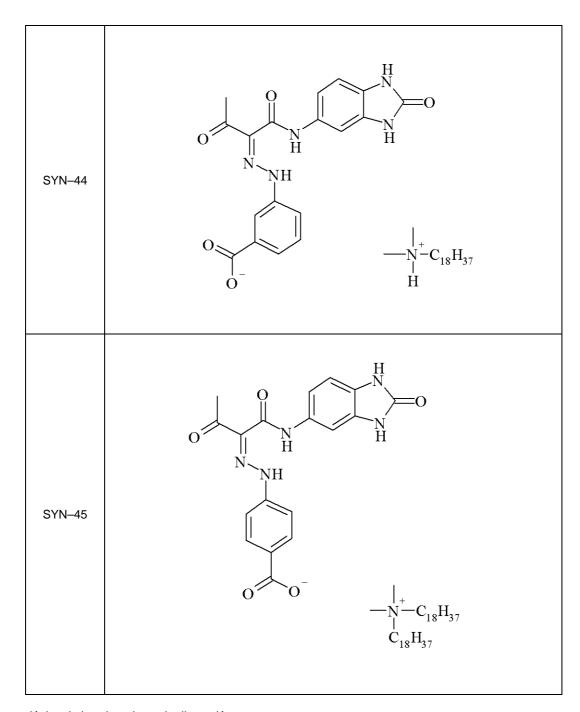
SYN-34	O OH N NH O N N N N N N N N N N N N
SYN-35	OH NH NH O NH NH O HN HO HN HO

SYN-36	OH NH NH NH NH NH NH NH NH NH N
SYN-37	O OH NH NH NH NH NH NH NH NH NH

SYN-38	HO OH NH NH NH NH NH NH NH NH NH
SYN-39	OHOOH OH O

SYN-40	O OH NH NO NH NH NO NH
SYN-41	$\begin{array}{c c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$

SYN-42	$\begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ O \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} O \\ O \\ \end{array}$
SYN-43	$\begin{array}{c} O \\ \\ O \\ \\ NH \\ O \\ \\ $



Parte catiónica de los sinergistas de dispersión

La parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.

El catión puede ser un catión inorgánico seleccionado a partir del grupo consistente en los metales la y lla de la tabla de Mendeleev. En una realización preferida el catión es Li⁺.

10 El catión también puede ser un catión orgánico. El catión preferido es un grupo amonio y amonio sustituido.

En una realización preferida, el catión se selecciona a partir de los cationes de amonio sustituidos descritos en los documentos US 4461647 (ICI), US 4057436 (ICI) y US 6641655 (AVECIA) incorporados como referencias a este documento.

15

Los cationes particularmente preferidos incluyen grupos de amonio sustituidos seleccionados a partir del grupo consistente en ${}^{+}N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_3$, ${}^{+}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_3$, ${}^{+}NH(C_{13}H_{25})_3$, ${}^{+}NH(C_{13}$

5 Pigmentos de color

10

20

45

55

El pigmento de color usado en la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede seleccionarse de entre los descritos por HERBST, Willy, et al. *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications.* 3ª edición Wiley – VCH, 2004. ISBN 3527305769.

Son pigmentos particularmente preferidos los pigmentos amarillos C.I. 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 113, 121, 124, 152, 170, 171, 172, 174 y 188.

Son pigmentos particularmente preferidos los pigmentos amarillos C.I. 1, 2, 3, 5, 6, 49, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130 y 213.

Son pigmentos particularmente preferidos los pigmentos amarillos C.I. 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

Son pigmentos particularmente preferidos los pigmentos naranjas C.I. 1, 36, 60, 62 y 72.

Los pigmentos adecuados incluyen cristales mezclados de los pigmentos particularmente preferidos mencionados anteriormente.

Las partículas de pigmento de la tinta de chorro deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión de chorro de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color y ralentizar la sedimentación.

El tamaño medio de partícula de pigmento en una tinta de chorro debe ser de entre 0,005 y 15 μm. El tamaño medio de partícula de pigmento debe ser, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre 0,005 y 5 μm, de entre 0,005 y 1 μm, de entre 0,005 y 0,3 μm y de entre 0,040 y 0,150 μm. Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

La cantidad de pigmento en la dispersión de pigmento no acuosa debe ser, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre el 0,1 y el 20% en peso o de entre el 1 y el 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de chorro pigmentada.

Dispersantes

40 El dispersante usado en la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención debe ser preferiblemente un dispersante polimérico.

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 para utilizarse en las dispersiones de pigmentos de la presente invención pueden presentar las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
 - copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de 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 (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la estructura básica); y
 - formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

Los dispersantes poliméricos adecuados para utilizarse en las dispersiones de pigmentos de la presente invención pueden tener arquitecturas poliméricas distintas, como por ejemplo lineal, de peine/ramificada, de estrella o dendrítica (incluidos dendrímeros y polímeros hiperramificados). ODIAN, George, *Principles of Polymerization*, 4ª edición, Wiley–Interscience, 2004, pág. 1–18 ofrece una revisión general de la arquitectura de polímero.

Los polímeros de peine/ramificados presentan ramificaciones laterales de moléculas de monómeros unidas que sobresalen desde diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos tres puntos de ramificación).

5 Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales, iguales o diferentes, se unen en un solo núcleo.

Los polímeros dendríticos adecuados para utilizarse en las dispersiones de pigmentos de la presente invención comprenden las clases de dendrímeros y de polímeros hiperramificados. En los dendrímeros, que poseen estructuras monodispersas bien definidas, se utilizan todos los puntos de ramificación (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen múltiples puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que generan ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

Los dispersantes poliméricos adecuados para utilizarse en las dispersiones de pigmentos de la presente invención pueden prepararse mediante polimerizaciones de adición o de condensación. Los métodos de polimerización incluyen los descritos por ODIAN, George, *Principles of Polymerization*, 4ª edición, Wiley–Interscience, 2004, pág. 39–606.

Los métodos de polimerización por adición adecuados para la preparación de dispersantes poliméricos para su utilización en las dispersiones de pigmentos de la presente invención incluyen la polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Entre los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados se cuentan:

- RAFT: transferencia de cadena con adición–fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;
- MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición—fragmentación reversible utilizando un xantato activo de transferencia;
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO);

Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen:

• GTP: polimerización por transferencia de grupo:

10

25

30

35

40

60

- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
- Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

Transferencia de adición–fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada se produce mediante una transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en desarrollo y las cadenas poliméricas durmientes. QUINN J. F. et al., 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 ofrece un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con diferente geometría polimérica.

Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP empleado para la síntesis de copolímeros de bloque AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. pág. 511–518.

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. Por su parte, la síntesis de dendrímeros se describe en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM,* 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. *Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science.* 1999, vol. 143, no. II, pág. 113–194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse mediante policondensación polifuncional, tal y como se describe en 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, pág. 2718–1723.

Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos, tal y como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 200501768454 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se emplea, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.

La polimerización por radicales libres (FRP) se desarrolla a través de un mecanismo de cadena, que fundamentalmente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes en las que hay implicados radicales libres: (1)

generación del radical a partir de especies no radicálicas (iniciación); (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación); (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporcionación); y (4) reacciones de recombinación radical—radical (terminación por combinación).

Los dispersantes poliméricos que presentan varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HEWLETT-PACKARD COMPANY), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX CORPORATION).

Los dispersantes copoliméricos aleatorios adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY), US 20050004262 (KAO CORPORATION) y US 6852777B1 (KAO CORPORATION).

5

15

20

25

35

40

45

50

55

60

Los dispersantes copoliméricos alternados adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL N.V.).

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

Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en los documentos US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT) y US 2004102541 (MEXMARK).

Los dispersantes copoliméricos ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO CORPORATION) y US 6127453 (EASSTMAN KODAK).

Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 6518370 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY), US 6258896 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY), WO 2000063305 (GEM GRAVURE CORPORATION), US 6649138 (QUANTUM DOT CORPORATION), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 (EASSTMAN KODAK).

Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de chorro se describen en SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, N.º 15, pág. 1215–1218.

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

Los polímeros que presentan utilidad como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y algunos ejemplos específicos de ellos son: proteínas, tales como el pegamento, la gelatina, la caseína y la albúmina; gomas de origen natural, como la goma arábiga y el tragacanto; glucósidos como la saponina; el ácido algínico y derivados del mismo, como por ejemplo el alginato de propilenglicol; derivados de celulosa, tales como la metil celulosa, la carboximetil celulosa y la etilhidroxi celulosa; la lana y la seda; y polímeros sintéticos.

Entre los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes poliméricos se incluyen: ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maleico (o sus sales); anhídrido maleico; (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo), como por ejemplo (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, como por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno o fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietileneglicol y (met)acrilato de tripropileneglicol fosfato; derivados de alilo, como por ejemplo alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno y ácido estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluidas las N-mono y las N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida; maleimidas como N-fenil maleimida; derivados de vinilo, como por ejemplo alcohol de vinilo, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilmidazol, vinilnaftaleno y vinil haluros; viniléteres tales como vinilmetil éter; vinilésteres de ácidos carboxílicos, como por ejemplo vinilacetato, vinilbutirato y vinil benzoato. Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimidas, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, ureaformaldehídos, formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/acido metacrílico, copolímeros de estireno/acido metacrílico, copolímeros de estireno/acido acrílico, copolímeros de estireno/acido acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

- 10 Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen además:
 - Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de polietilenimina con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado mediante polimerización por adición); y
 - Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con: un compuesto
 monosustituido activo que contiene H, como el poliéster; un compuesto que contiene dos hidrógenos activos
 (como el poliéter) que sirve como un reticulante y cuyos isocianatos residuales se transforman en carbamatos o
 ureas; y/o con compuestos que contienen hidrógenos activos y un anillo que contiene N.
- En MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, pág. 110–129, se proporciona una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados.

Los estabilizadores de pigmentos adecuados se describen también en los documentos DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), PCT/GB95/02501, US 5085689 (BASF) and US 2303376 (FUJITSU ISOTEC).

- La dispersión de pigmento puede contener un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.
- 30 El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; también pueden utilizarse las sales de los dispersantes iónicos.
 - El dispersante polimérico debe tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un grado de polimerización GP de entre 5 y 1000, de entre 10 y 500 o de entre 10 y 100.
 - El dispersante polimérico debe tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30000 o de entre 1500 y 10000.
- El dispersante polimérico debe tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular promedio en peso Mw inferior a 100.000, inferior a 50.000 o inferior a 30.000.
 - El dispersante polimérico debe tener, por orden de preferencia creciente (de menos a más),una dispersidad polimérica DP inferior a 1,75 e inferior a 1,5.
- 45 Los ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos son los siguientes:
 - dispersantes DISPERBYK™ disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH;
 - dispersantes SOLSPERSE™ disponibles a través de NOVEON;
 - 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;
 - dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
- dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos para tintas de chorro no acuosas incluyen los dispersantes Solsperse™ de NOVEON, los dispersantes Efka™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y los dispersantes Disperbyk™ de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones basadas en disolvente son los SolsperseTM 32000 y 39000 de NOVEON.

30

60

15

35

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones basadas en aceite son los Solsperse[™] 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas curables por UV son los Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico en la dispersión pigmentada debe utilizarse, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en una cantidad del 2 al 600% en peso o del 5 al 200% en peso en relación con el peso del pigmento.

10 Medios de dispersión

25

30

35

40

45

50

60

El medio de dispersión usado en la tinta de chorro de tinta de la presente invención es un líquido.

En una realización, el medio de dispersión consiste en disolvente(s) orgánico(s). Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles (y derivados de los mismos); lactonas; y disolventes que contienen N, como por ejemplo amidas, hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados. Deben emplearse preferiblemente las mezclas de uno o más de estos disolventes.

Los ejemplos de 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 feniletílico

Los ejemplos de cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, metil n—propil cetona, metil isopropil cetona, metil n-butil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil n-propil cetona, etil isopropil cetona, etil n-butil cetona, etil isobutil cetona, di-n-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona e isoforona, 2,4-pentanediona y hexafluoroacetona.

Los ejemplos de 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, fenil acetato de etilo, 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, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dibutilo, succinato de dietilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.

Los ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, dietil éter, dipropil éter, tetrahidrofurano y dioxano.

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

Los ejemplos de derivados de glicoles y poliglicoles adecuados incluyen éteres tales como mono alquil éteres de alquilenglicol, dialquil éteres de alquilenglicol, monoalquil éteres de polialquilenglicol, dialquil éteres de polialquilenglicol y ésteres de glicol éteres precedentes, como ésteres de acetato y propionato. En el caso de los éteres de dialquilo se puede esterificar una sola función de éter (lo que da como resultado la mezcla éter/éster) o ambas funciones de éteres (lo que da como resultado éster de dialquilo).

Los ejemplos de mono alquil éteres de alquilenglicol incluyen mono metil éter de etilenglicol, mono etil éter de etilenglicol, mono butil éter de etilenglicol, mono butil éter de etilenglicol, mono hexil éter de etilenglicol, mono 2—etil—hexil éter de etilenglicol, mono fenil éter de etilenglicol, mono metil éter de propilenglicol, mono n—propil éter de propilenglicol, mono n—butil éter de propilenglicol, mono iso—butil éter de propilenglicol, mono t—butil éter de propilenglicol.

Los ejemplos de dialquil éteres de alquilenglicol adecuados incluyen dimetil éter de etilenglicol, dietil éter de etilenglicol, metil etil éter de etilenglicol, dibutil éter de etilenglicol, dimetil éter de propilenglicol, dietil éter de propilenglicol y dibutil éter de propilenglicol.

Los ejemplos de mono alquil éteres de polialquilenglicol adecuados incluyen mono metil éter de dietilenglicol, mono etil éter de dietilenglicol, mono—n—propil éter de dietilenglicol, mono n—butil éter de dietileno, mono hexil éter de dietilenglicol, mono metil éter de trietilenglicol, mono butil éter de trietilenglicol, mono metil éter de dipropileno, mono etil éter de dipropilenglicol, mono n—butil éter de dipropilenglicol, mono t—butil éter de dipropilenglicol, mono metil éter de tripropilenglicol, mono etil éter de tripropilenglicol, mono n—propil éter de tripropilenglicol, mono n—propil éter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de dialquil éteres de polialquilenglicol adecuados incluyen dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil éter de dietilenglicol, metil éter de tetraetilenglicol, metil éter de dietilenglicol, metil éter de tetraetilenglicol, metil éter de tetraetilenglicol, di—n-propil éter de dietilenglicol, di—iso—propil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, dietil éter de dipropilenglicol, dinetil éter de tripropilenglicol y dietil éter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de ésteres de glicoles adecuados incluyen monometil éter acetato de etilenglicol, monoetil éter acetato de etilenglicol, monopropil éter acetato etilenglicol, monobutil éter acetato de etilenglicol, monobutil éter acetato de dietilenglicol, monobutil éter acetato de propilenglicol, monometil éter acetato de propilenglicol, monometil éter acetato de propilenglicol, monometil éter acetato de propilenglicol.

10

15

30

40

45

50

55

60

Los disolventes adecuados de éteres de glicoles disponibles en el mercado incluyen los disolventes Cellosolve[™] y Carbitol[™] de UNION CARBIDE, los disolventes Ektasolve[™] de EASTMAN, los disolventes Dowanol[™] de DOW, los disolventes Oxitoll[™], los disolventes Dioxitoll[™], los disolventes Proxitoll[™] y los disolventes Diproxitoll[™] de SHELL CHEMICAL y los disolventes Arcosoly[™] de LYONDELL.

Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces de ésteres y pueden ser de los tipos γ-lactona (estructura de anillo de cinco miembros), δ-lactona (estructura de anillo de seis miembros) ο ε- lactona (estructura de anillo de siete miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen γ-butirolactona, γ- valerolactona, γ-hexalactona, γ-heptalactona, γ-octalactona, γ-nonalactona, γ-decalactona, γ-undecalactona, δ- valerolactona, δ-hexalactona, δ-heptalactona, δ-octalactona, δ-nonalactona, δ-decalactona, δ-undecalactona y ε- caprolactona.

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

Los ejemplos de hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos saturados tales como n-hexano, isohexano, n-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados, como por ejemplo 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno y xileno.

En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos de aceites líquidos, solos o en combinación con un disolvente(s) orgánico(s).

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles (y derivados de los mismos), lactonas, disolventes que contienen N (como amidas), ésteres de ácidos grasos mayores y mezclas de uno o más de los disolventes que se han descrito anteriormente para el medio de dispersión basado en disolvente.

La cantidad de disolvente polar deber ser preferiblemente inferior a la cantidad de aceite. El disolvente orgánico debe tener preferiblemente un punto de ebullición elevado, por encima de 200 °C siempre que sea posible. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en el documento EP 0808347 (XAAR TECHNOLOGY LTD), para el uso concreto del alcohol oleico, y en el documento EP 1157070 (VIDEOJET TECHNOLOGIES INC), para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.

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 nafta petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.

Los hidrocarburos pueden seleccionarse a partir de hidrocarburos alifáticos de cadena recta o de cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como n-hexano, isohexano, n-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,1,3,5,7-ciclooctatetraeno y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía, se utiliza con frecuencia la expresión "aceite parafínico". Los aceites parafínicos adecuados pueden ser del tipo de parafina normal (octano y alcanos mayores), isoparafinas (isooctano e isoalcanos mayores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos mayores) y mezclas de aceites de parafina. La expresión "parafina líquida" se usa a menudo para hacer referencia a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica y que se obtiene refinando exhaustivamente una fracción de aceite lubricante relativamente volátil a través de un

enjuagado con ácido sulfúrico o similar, tal y como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX CORP.). Los hidrocarburos adecuados también se describen como destilados de petróleo desaromatizados.

Los ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano de carbono y cloroformo de metilo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoalcanos, líquidos inertes a base de fluorina y yoduros de fluorocarbono.

Los ejemplos adecuados de aceites de silicona incluyen polisiloxano de dialquilo (por ejemplo, disiloxano de hexanometilo, disiloxano de tetrametilo, trisiloxano de octametilo, trisiloxano de hexanometilo, trisiloxano de heptametilo, tetrasiloxano de decametilo, trifluoropropil heptametil trisiloxano y dietil tetrametil disiloxano), polisiloxano de dialquilo cíclico (por ejemplo, ciclotrisiloxano de hexametilo, ciclotetrasiloxano de octametilo, ciclotetrasiloxano de tetra(trifluoropropil)tetrametilo) y aceite de metilfenil silicona.

10

20

40

50

Por aceites blancos se entienden 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, insaboros, inodoros y no cambian de color con el paso del tiempo.

Los aceites vegetales incluyen aceites semisecos tales como aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites sin secar, tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de tsubaki; y aceites secos tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, que pueden utilizarse solos o mezclados.

Los ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceite de petróleo, aceites sin secar o aceites semisecos.

Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen tipos de hidrocarburos alifáticos tales como la gama IsoparTM (isoparafinas) y la gama Varsol/Naphtha de EXXON CHEMICAL, la gama SoltrolTM y los hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL, y la gama ShellsolTM de SHELL CHEMICALS.

Las parafinas normales adecuadas disponibles en el mercado incluyen la gama NorparTM de EXXON MOBIL 30 CHEMICAL.

Los hidrocarburos nafténicos adecuados disponibles en el mercado incluyen la gama NapparTM de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los destilados de petróleo desaromatizados adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos ExxsolTM D de EXXON MOBIL CHEMICALS.

Los hidrocarburos fluoro-sustituidos adecuados disponibles en el mercado incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.

Los aceites de silicona adecuados disponibles en el mercado incluyen las gamas de fluido de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

Los aceites blancos adecuados disponibles en el mercado incluyen los aceites blancos WitcoTM de CROMPTON CORPORATION.

Si la dispersión de pigmento no acuosa es una dispersión de pigmento curable, el medio de dispersión debe comprender uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido del disolvente orgánico debe ser inferior al 20% en peso en relación con el peso total de la tinta de chorro pigmentada. En otros casos, puede resultar útil añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la propagación de la tinta de chorro sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de chorro no debe contener agua.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos mayores, carbitoles, celosolves, ésteres de ácidos grasos mayores. Los alcoholes adecuados incluyen, metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanediona y hexafluoroacetona. También pueden usarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N, N-dimetilformamida.

Los monómeros y oligómeros adecuados pueden encontrarse en *Polymer Handbook*, Vol. 1 + 2. 4ª edición, editado por J. BRANDRUP, et al. Wiley–Interscience, 1999.

Ejemplos adecuados de monómeros para tintas de chorro pigmentadas curables incluyen: ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maleico (o sus sales); anhídrido maleico; alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquilos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato; hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno o fosfato) como (met)acrilato glicidilo, dimetilaminoetil(met)acrilato, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y (met)acrilato fosfato de tripropilenoglicol; derivados del alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, y 4-acetoxiestireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluidas la N-mono y las N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida; maleimidas como N-fenil maleimida, N-bencil maleimida y N-etil maleimida; derivados del vinilo tales como vinilcaprolactamo, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinil naftaleno y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetil éter; y vinilésteres de ácidos carboxílicos como vinilacetato y vinilbutirato.

También puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y es posible utilizar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y con mayores funcionalidades.

<u>Aglutinantes</u>

10

15

20

25

30

35

45

50

60

Las composiciones de tinta de chorro no acuosas deben comprender preferiblemente una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente que controla la viscosidad y que proporciona además flexibilidad con respecto al sustrato de resina polimérica, por ejemplo, un sustrato de cloruro de polivinilo, también denominado sustrato de vinilo. Debe seleccionarse un aglutinante que posea una buena solubilidad en el/los disolvente(s).

Los ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrillato, resinas de aldehído, rosinas, ésteres de rosina, rosinas modificadas y resinas de rosinas modificadas, polímero de acetilo, resinas de acetal (como butiral de polivinilo), resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas terpena, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas de vinilo, resinas de copolímero, cloruro de vinilo–acetato de vinilo, resinas de tipo celulosa (como nitrocelulosa, aceto–propionato de celulosa y acetato butirato de celulosa) y resina de copolímero de tolueno de vinilo–α-metilestileno. Estos aglutinantes pueden usarse solos o mezclados. El aglutinante deber ser preferiblemente una resina termoplástica que forme una película.

La cantidad de resina aglutinante en la tinta de chorro deber encontrarse, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en el intervalo del 0,1 al 30% en peso, del 1 al 20% en peso, o del 2 al 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de chorro.

40 <u>Tensioactivos</u>

La dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención puede contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso en relación con el peso total de la tinta de chorro pigmentada y, particularmente, en un total inferior al 10% en peso en relación con el peso total de la dispersión pigmentada.

Los tensioactivos adecuados para la dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención incluyen sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol mayor, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol mayor (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol mayor, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxidos de etileno de los mismos (por ejemplo, nonifenil éter de polioxietileno y SURFYNOLTM 104, 104H, 440 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

55 Biocidas

Los biocidas adecuados para la dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2–fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotion–1–óxido de sodio, p–hidroxibenzoato de etilo y 1,2–benzisotiazolin–3–ona y sus sales.

Los biocidas preferidos son BronidoxTM, de HENKEL, y ProxelTM GXL, de AVECIA.

Debe añadirse, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso o de entre el 0,01 y el 1,00% en peso en relación, en ambos casos, con el peso total de la dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención.

5 Humectantes/Penetrantes

Los humectantes adecuados incluyen: triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. Otros humectantes preferidos incluyen cicloexano, 2-pirrolidone, carbonato de etileno, carbonato de propileno γ-butirolactona. El humectante debe añadirse, por orden de preferencia creciente (de menos a más), a la dispersión pigmentada no acuosa en una cantidad de entre el 0,1 y el 40% en peso de la dispersión pigmentada no acuosa, de entre el 0,1 y el 10% en peso de la dispersión pigmentada no acuosa.

Preparación de la dispersión pigmentada no acuosa

La dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención puede prepararse moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolutor y una mezcladora universal Dalton. Los aparatos de mezcla y dispersión adecuados son un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y triples rodillos. Las dispersiones también pueden prepararse usando energía ultrasónica.

Pueden usarse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede comprender partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, por ejemplo perlas fundamentalmente consistentes en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso debe realizarse con refrigeración para evitar, en la medida de lo posible, la acumulación de calor y en condiciones de iluminación en las que la radiación actínica haya quedado prácticamente excluida.

La dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención puede contener más de un pigmento y puede prepararse usando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolerse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden una molienda de molino y el medio de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de chorro, el pigmento normalmente está presente en la molienda de molino en un proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar el medio de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico debe ser de entre 20:1 y 1:2.

El tiempo de molienda puede variar ampliamente y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, y el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

Una vez completada la molienda, el medio de molienda debe separarse del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se construye dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas. El concentrado de pigmento molido debe separarse del medio de molienda preferiblemente por filtración.

En general, es recomendable preparar las tintas de chorro en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su uso en el sistema de impresión por chorro de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante

35

40

45

10

15

20

25

30

35

50

60

la dilución, la tinta de chorro se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, al color, la tonalidad, la densidad de saturación y al cubrimiento del área impresa deseada de cada aplicación particular.

Factor de Separación Espectral

5

Se ha descubierto que el factor de separación espectral (SSF) constituye una excelente y rápida medición para caracterizar una tinta de chorro pigmentada, ya que tiene en cuenta tanto las propiedades relacionadas con la absorción de luz (por ejemplo, la longitud de onda de absorbancia máxima λ_{max} , la forma del espectro de absorción y el valor de absorbancia a λ_{max}) como las propiedades relacionadas con la calidad y la estabilidad de dispersión.

10

La medición de la absorbancia a una longitud de onda mayor proporciona una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de dispersión puede evaluarse a partir del fenómeno de la dispersión de luz inducido por las partículas sólidas de las soluciones. Al medirla en transmisión, la dispersión de luz en tintas pigmentadas puede detectarse como una absorbancia aumentada a longitudes de onda superiores a las del pico de absorbancia del propio pigmento. La estabilidad de la dispersión puede evaluarse comparando el SSF antes y después de un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 80s°C.

15

20

El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calcula usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o de una imagen lanzada por chorro sobre un sustrato y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda mayor de referencia λ_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la proporción de la absorbancia máxima A_{max} sobre la absorbancia A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

$$SSF = \frac{A_{max}}{A_{ref}}$$

25

El SSF es una excelente herramienta para diseñar conjuntos de tinta de chorro con una gama de color amplia. Con frecuencia en la actualidad se comercializan conjuntos de tinta de chorro en los que las diferentes tintas no se corresponden lo suficientemente entre sí. Es decir, la absorción combinada de todas las tintas no proporciona una absorción completa sobre todo el espectro visible y, por ejemplo, existen "huecos" entre el espectro de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta podría absorberse en el intervalo de otra tinta. En consecuencia, la gama de color resultante de estos conjuntos de tinta de chorro es baja o mediocre. Las tintas de chorro pigmentadas con un espectro de absorción estrecho y una absorbancia máxima elevada presentan un valor de SSF de al menos 30.

EJEMPLOS

35

30

Materiales

Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica), salvo que se especifique otra cosa.

40

50

SYN–A es un sinergista de dispersión SOLSPERSE[™] 22000 de NOVEON.

SOLSPERSE™ 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.

DEGDEE es dietiléter de dietilenglicol de ACROS.

El compuesto 1 es 5-amino bencimidazolona de UBICHEM.

45 El compuesto 2 es diceteno de ALDRICH.

El compuesto 4 es ácido 3-amino-benzoico de ACROS.

El compuesto 5 es ácido 4-amino-benzoico de ACROS.

El compuesto 6 es ácido ortanílico de ACROS.

El compuesto 7 es ácido metanílico de ACROS.

El compuesto 8 es ácido sulfanílico de ACROS.

El compuesto 11 es ácido 5-amino-isoftálico de ACROS.

El compuesto 14 es ácido 2-amino-5-sulfobenzoico de BAYER.

El compuesto 16 es ácido antranílico de ACROS.

El compuesto 18 es dimetil-amino-teraftalato de ACROS.

55 El compuesto 21 es dimetil-5-amino-isoftalato de ALDRICH.

El compuesto 24 es ácido 2-amino-teraftálico de ACROS.

El compuesto 30 es ácido 2-amino-1,4-bencenodicarboxílico de ACROS.

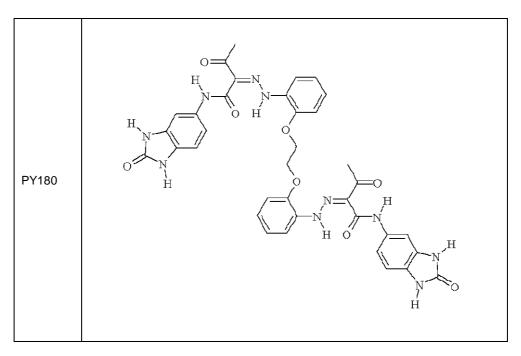
PY120 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I. 120, para el que se usó NovopermTM Yellow H2G de Clariant.

PY155 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I. 155, para el que se usó Ink Jet Yellow 4G VP 2532

New de Clariant. PY180 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I.180, para el que se usó TonerTM Yellow HG de

La estructura química de los pigmentos de color utilizados se describe en la Tabla 2. 5

Tabla 2



Métodos de medición

1. Medición del SSF

El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calculó usando 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/de los pigmento(s) utilizado(s):

- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 400 y 500 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 600 nm;
 - si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 500 y 600 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 650 nm;
 - si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 600 y 700 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV–2101 PC. La tinta se diluyó con acetato de etilo para obtener una concentración de pigmento del 0,002%. En caso de la tinta magenta, la tinta se diluyó para obtener una concentración de pigmento del 0,005%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV–VIS–NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la <u>Tabla 3</u>. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

25

30

5

10

15

20

Tabla 3

Modo	Absorbancia		
Intervalo de longitud de onda	240–900 nm		
Anchura de la abertura	2,0 nm		
Intervalo de barrido	1,0 nm		
Velocidad de barrido	rápida (1.165 nm/min)		
Detector	fotomultiplicador (UV-VIS)		

Las tintas de chorro pigmentadas eficaces que presentan un espectro de absorción estrecho y una absorbancia máxima elevada tienen un valor de SSF de al menos 30.

2. Estabilidad de dispersión

La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el SSF antes y después de un tratamiento térmico de una semana a 80 °C. Las tintas de chorro pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, después del tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30 y una pérdida de SSF inferior al 35%.

3. Cálculo del porcentaje de PM

El porcentaje de PM se calcula como la relación del peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión con respecto al peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

EJEMPLO 1

5

10

15

20

30

El presente ejemplo ilustra que las tintas de chorro no acuosas con una calidad de dispersión elevada para la generación de imágenes de alta calidad se obtienen utilizando sinergistas de dispersión que tienen al menos un grupo ácido carboxílico, en oposición a los sinergistas de dispersión que carecen de grupo ácido carboxílico y/o en los que el sinergista de dispersión es mayor que el pigmento.

Sinergistas comparativos

Sinergista de dispersión SYN-A

La parte aniónica del sinergista de dispersión SYN-A disponible comercialmente :

25 Parte aniónica de SYN–A

La parte aniónica de SYN-A tiene un peso molecular de 786 y se compone de 78 átomos.

Sinergista de dispersión SYN-B

El sinergista de dispersión SYN-B es el análogo del sinergista de dispersión SYN-27, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.

SYN-B

Síntesis de SYN-B:

5 En primer lugar, se preparó un compuesto 24 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 7 en 150 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. A continuación, se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2) y se inició la reacción exotérmica. Transcurrida una hora, la solución se diluyó con 50 mL de metanol y la mezcla resultante se empleó de la misma forma que el compuesto 24, es decir, para la síntesis del sinergista de dispersión SYN–B siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

El sinergista de dispersión SYN-B se preparó mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 24.

Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 mL de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0–5 °C y se añadieron 8,9 7 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tra s 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvió 0,1 mol de compuesto 24 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 80%.

30 Sinergista de dispersión SYN-C

15

El sinergista de dispersión SYN–C es el análogo del sinergista de dispersión SYN–28, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.

SYN-C

5 Síntesis de SYN-C:

En primer lugar, se preparó un compuesto 25 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

10

15

25

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 8 en 150 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. A continuación, se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2) y se inició la reacción exotérmica. Tras una hora, la solución se diluyó con 50 mL de metanol y 10 mL de la solución de hidróxido de sodio al 29%. La mezcla resultante se empleó de la misma forma que el compuesto 25, es decir, para la síntesis del sinergista de dispersión s:

El sinergista de dispersión SYN–C se preparó mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 25.

Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 mL de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0–5 °C y se añadieron 8,9 7 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tra s 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo

25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvió 0,1 mol de compuesto 25 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 40%.

Sinergista de dispersión SYN-D

El sinergista de dispersión SYN–D es comparable al sinergista de dispersión SYN–7, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.

SYN-D

15 Síntesis de SYN-D:

En primer lugar, se preparó un compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

$$H_2N$$
 H_2N H_2N H_3N H_4N H_5N H_5N

20

5

Se calentó una suspensión de 14,9 g (0,1 mol) de compuesto 1 en 200 mL de acetonitrilo hasta una temperatura de aproximadamente 100 $^{\circ}$ C y se añadieron 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2). Tras la adición del diceteno, la temperatura se mantuvo a 100 $^{\circ}$ C durante dos horas a ntes de enfriar la carga. El producto se filtró y se lavó con acetonitrilo. El rendimiento fue del 87%.

25

La formación del sinergista de dispersión SYN-D se consiguió mediante diazotación del compuesto 6 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 6 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamen te tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 98%.

Sinergista de dispersión SYN-E

5

10

20

25

15 El sinergista de dispersión SYN–E es el análogo del sinergista de dispersión SYN–7, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.

SYN-E

Síntesis de SYN-E:

La formación del sinergista de dispersión SYN-E se consiguió mediante diazotación del compuesto 7 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3:

Compuesto 7 Compuesto 3
$$NH_2$$
 NH_2 NH_2

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 7 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamen te tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 98%.

Preparación de tintas de chorro

5

10

25

30

Todas las tintas de chorro se prepararon de la misma forma para obtener una composición como la descrita en la <u>Tabla 4</u>, salvo por el hecho de que se utilizaron distintos pigmentos y sinergistas de dispersión. En algunos ejemplos, la relación de dispersante poliméricos y sinergista de dispersión se alteró mediante la sustitución o la adición del disolvente orgánico DEGDEE.

20 Tabla 4

Componente	% en peso		
Pigmento	4,50		
Sinergista de dispersión	0,50		
Solsperse™ 32000	5,00		
DEGDEE	90,00		

Se preparó un compuesto de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico SolsperseTM 32000, el sinergista de dispersión y el disolvente orgánico DEGDEE con un disolutor y, posteriormente, tratando esta mezcla mediante un procedimiento de molino de rodillo equipado con perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro ("medio de triturado de zirconia con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 mL hasta la mitad de su volumen con perlas de triturado y 20 mL de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se colocó en el molino de rodillo durante tres días. Se ajustó la velocidad a 150 rpm. Tras el triturado, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas de chorro comparativas COMP-1 a COMP-13 y las tintas de chorro novedosas INV-1 a INV-15 con arreglo a la <u>Tabla 5</u>. El valor del porcentaje (%) de sinergista indica la cantidad de sinergista de dispersión empleada en porcentaje (%) en peso en relación con el dispersante polimérico.

35 **Tabla 5**

Muestra	Pigmento	Sinergista	% de sinergista	% de PM	SSF
COMP-1	PY120	Ninguno	0%		48
COMP-2	PY155	Ninguno	0%		43
COMP-3	PY180	Ninguno	0%		108

COMP-4	PY120	SYN-A	10%	174%	38
COMP-5	PY155	SYN-A 10%		110%	41
COMP-6	PY180	SYN-A 10%		107%	78
COMP-7	PY120	SYN-20 10%		101%	36
COMP-8	PY120	SYN-B 20%		105%	37
COMP-9	PY120	SYN-B	10%	105%	45
COMP-10	PY120	SYN-C	10%	105%	42
COMP-11	PY180	SYN-D	5%	57%	82
COMP-12	PY120	SYN-E	10%	92%	42
COMP-13	PY180	SYN-E	10%	57%	74
INV-1	PY180	SYN-16	10%	50%	119
INV-2	PY180	SYN-16	20%	50%	143
INV-3	PY120	SYN-23	23 10%		54
INV-4	PY120	SYN-25	5%	97%	50
INV-5	PY120	SYN-25	10%	97%	62
INV-6	PY120	SYN-27	–27 10%		63
INV-7	PY120	SYN-27	20%	97%	102
INV-8	PY155	SYN-27	10% 61%		143
INV-9	PY155	SYN-29	5% 67%		113
INV-10	PY155	SYN-29	10% 67%		73
INV-11	PY155	SYN-29	20% 67%		76
INV-12	PY120	SYN-7	10% 84%		57
INV-13	PY180	SYN-7	5% 52%		112
INV-14	PY180	SYN-7	20%	52%	109
INV-15	PY180	SYN-8	10%	58%	>250

A partir de la <u>Tabla 5</u> puede observarse que la calidad de las tintas de chorro comparativas correspondientes COMP-4 a COMP-13 se deterioró como consecuencia de la introducción de un sinergista de dispersión que no contenía ningún anión carboxilato y/o que presentaba una parte aniónica con un peso molecular superior al del pigmento. Por otra parte, la calidad de las tintas de chorro novedosas correspondientes INV-1 a INV-15 mejoró en comparación con las tintas de chorro comparativas COMP-1 a COMP-3, que carecían de sinergista de dispersión. La <u>Tabla 5</u> muestra además la importancia de una dosificación correcta del sinergista dispersión.

EJEMPLO 2

10

15

20

Este ejemplo ilustra la mejora en la estabilidad de dispersión

Todas las tintas de chorro se prepararon de la misma forma que en el EJEMPLO 1 para obtener una composición como la descrita en la <u>Tabla 4</u>, salvo por el hecho de que se utilizaron distintos pigmentos y sinergistas de dispersión. En algunos ejemplos, la relación de dispersante poliméricos y sinergista de dispersión se alteró mediante la sustitución o la adición del disolvente orgánico DEGDEE.

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas de chorro comparativas COMP-1 a COMP-3, COMP-14 y COMP-15 y las tintas de chorro novedosas INV-1, INV-4, INV-6, INV-9, INV-10, INV-11 y INV-13 a INV-19 con arreglo a la <u>Tabla 6</u>. El valor del porcentaje (%) de sinergista indica la cantidad de sinergista de dispersión empleada en porcentaje (%) en peso en relación con el dispersante polimérico.

Tabla 6

Muestra	Pigmento	Sinergista		% de PM	SSF	Pérdida de
		Tipo	%	-	(sin tratamiento térmico)	SSF después de 7d/80 ℃
COMP-1	PY120	Ninguno	0%		48	35%
COMP-2	PY155	Ninguno	0%		43	42%
COMP-3	PY180	Ninguno	0%		108	47%
COMP-14	PY120	SYN-29	10%	107%	70	47%
COMP-15	PY120	SYN-B	10%	105%	45	58%
INV-1	PY180	SYN-16	10%	50%	119	31%
INV-4	PY120	SYN-25	5%	97%	50	24%
INV-5	PY120	SYN-25	10%	97%	62	19%
INV-19	PY120	SYN-25	20%	97%	31	0%
INV-6	PY120	SYN-27	10%	97%	63	0%
INV-9	PY155	SYN-29	5%	67%	113	0%
INV-10	PY155	SYN-29	10%	67%	73	0%
INV-11	PY155	SYN-29	20%	67%	76	16%
INV-13	PY180	SYN-7	5%	52%	112	0%
INV-14	PY180	SYN-7	20%	52%	109	20%
INV-15	PY180	SYN-8	10%	58%	>250	8%
INV-16	PY180	SYN-18	5%	50%	118	24%
INV-17	PY180	SYN-18	10%	50%	110	28%
INV-18	PY180	SYN-18	20%	50%	109	47%

A partir de la <u>Tabla 6</u> puede observarse que la estabilidad de dispersión de la tinta de chorro comparativa correspondiente COMP-15 se redujo como consecuencia de la introducción de un sinergista de dispersión que no contenía ningún anión carboxilato. La tinta de chorro comparativa COMP-14 revela que la utilización del sinergista de dispersión con dos grupos ácidos carboxílicos y un peso molecular superior al del pigmento también reduce la estabilidad de dispersión. Por otra parte, la calidad de las tintas de chorro novedosas correspondientes mejoró en todos los casos en comparación con las tintas de chorro comparativas COMP-1 a COMP-3, que carecían de sinergista de dispersión. La <u>Tabla 6</u> muestra además la importancia de una dosificación correcta del sinergista de dispersión para la obtención de una estabilidad de dispersión adecuada.

EJEMPLO 3

5

10

15 El presente ejemplo ilustra los métodos de síntesis empleados para preparar los sinergistas de dispersión utilizados en los EJEMPLOS 1 y 2.

Sinergista de dispersión SYN-7

20 La formación del sinergista de dispersión SYN-7 se consiguió mediante diazotación del compuesto 4 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3:

Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 4 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamen te tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 99%.

Sinergista de dispersión SYN-8

5

10

20

25

30

La formación del sinergista de dispersión SYN-8 se consiguió mediante diazotación del compuesto 11 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 :

Se disolvieron 18,1 g (0,1 mol) de compuesto 11 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamen te tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 70%.

Sinergista de dispersión SYN-16

En primer lugar, se preparó un compuesto 20 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{Compuesto 2} \end{array}$$

Se mezclaron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 4 en 300 mL de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción fue exotérmica y, tras 15 minutos, se generó un precipitado blanco. Transcurrida una hora, el producto se filtró y se lavó con metil t-butil éter. El rendimiento fue del 77%.

El compuesto 20 se empleó de la misma forma que el sinergista de dispersión SYN-16, es decir, para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-C siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

10 SYN-16

Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 16 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 20 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.

Sinergista de dispersión SYN-18

5

15

20

25

30

En primer lugar, se preparó un compuesto 22 siguiendo la siguiente síntesis:

Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 5 en 300 mL de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción fue exotérmica y, tras 15 minutos, se generó un precipitado blanco. Transcurrida una hora, el producto se filtró y se lavó con metil t-butil éter. El rendimiento fue del 76%.

El compuesto 22 se empleó de la misma forma que el sinergista de dispersión SYN-18, es decir, para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-C siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

5

10

15

Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 16 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 22 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 67%.

Sinergista de dispersión SYN-20

La formación del sinergista de dispersión SYN–20 se consiguió mediante diazotación del compuesto 14 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

$$O = S - OH$$

$$O =$$

25

30

Se disolvieron 21,72 g (0,1 mol) de compuesto 14 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamen te tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 88%.

Sinergista de dispersión SYN-23

La formación del sinergista de dispersión SYN-23 se consiguió mediante diazotación del compuesto 30 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

5

10

15

20

Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 18,1 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 mL de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0–5 °C y se añadieron 8,9 7 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5°C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 88%.

Sinergista de dispersión SYN-25

La formación del sinergista de dispersión SYN-25 se consiguió mediante diazotación del compuesto 21 y por acoplamiento posterior con el compuesto 22:

25

Se disolvieron 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 21 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 22 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.

Sinergista de dispersión SYN-27

35

La formación del sinergista de dispersión SYN-27 se consiguió mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 20 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

SYN-27

5

Se disolvieron 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 mL de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución de hidróxido de sodio al 29%. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 20 en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.

15

10

Sinergista de dispersión SYN-29

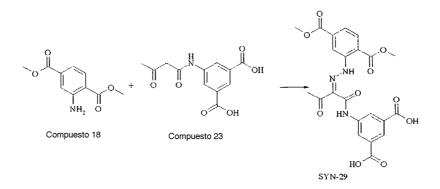
En primer lugar, se preparó un compuesto 23 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

20

Se mezclaron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 11 en 300 mL de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción se calentó hasta los 70 $^{\circ}$ C. Transcurridas dos horas, el producto se e nfrió, y se filtró y lavó el precipitado blanco con metil t-butil éter. El rendimiento fue del 92%.

25

El compuesto 23 se empleó para la síntesis del sinergista de dispersión:



ES 2 376 465 T3

Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 mL de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0–5 °C y se añadieron 8,9 7 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5°C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 23 en una mezcla de 500 mL de metanol y 20 mL (0,2 mol) de solución de hidróxido de sodio al 29%. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5°C durante aproxi madamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 62%.

5

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de pigmento no acuosa que contiene un pigmento de color, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión en un medio de dispersión, en la que el sinergista de dispersión se representa mediante la Fórmula (I):

Fórmula (I)

10

15

20

25

5

en la que AR_1 y AR_2 representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, con la condición de que R, AR_1 o AR_2 contengan al menos un anión carboxilato y de que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión sea inferior al 98% del peso molecular del pigmento de color,

y en la que la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta de chorro curable.

- 2. La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 1, en la que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión es inferior al 90% del peso molecular del pigmento de color.
- 3. La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 1 o 2, en la que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión es inferior a 700.
- 4. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el sinergista de dispersión se representa mediante la Fórmula (II):

Fórmula (II)

30 en la que

uno de los elementos de R1 a R11 representa o contiene al menos un anión carboxilato y su protón o catión; uno de los elementos de R1 a R11, si no representan o contienen al menos un anión carboxilato y su protón o catión, se selecciona independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo amida y un átomo de halógeno, o

R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico.

5. La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 4, en la que el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es imidazolona o 2,3–dihidroxipirazina.

40

ES 2 376 465 T3

- 6. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la parte catiónica del sinergista de dispersión consiste en uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.
- La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 6, en la que el catión se selecciona del grupo consistente en Li+, amonio y un grupo amonio sustituido.
 - 8. La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 7, en la que el grupo amonio sustituido se selecciona del grupo consistente en ${}^{\dagger}N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, ${}^{\dagger}NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_3$, ${}^{\dagger}N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, ${}^{\dagger}NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_3$, ${}^{\dagger}N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, ${}^{\dagger}NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_3$, ${}^{\dagger}NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_3$, ${}^{\dagger}NH(C_{18}H_{25})_3$ y ${}^{\dagger}NH(C_{18}H_{35})_3$.

10

15

- 9. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el sinergista de dispersión contiene un grupo ácido aromático o una sal del mismo.
- 10. La dispersión de pigmento no acuosa de la reivindicación 9, en la que el grupo ácido aromático o una sal del mismo es un grupo ácido benzoico o un grupo ácido ftálico o sales de los mismos.
- 11. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el pigmento de color se selecciona del grupo consistente en pigmento amarillo C.I. 120, pigmento amarillo C.I. 155, pigmento amarillo C.I. 180 y pigmento amarillo C.I. 194.
 - 12. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene un disolvente orgánico.
 - 13. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que contiene un aceite.
 - 14. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el sinergista de dispersión contiene un ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico o sales de los mismos.