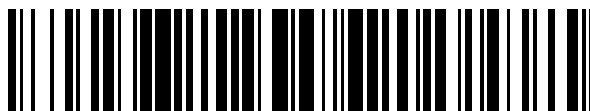


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 882**

51 Int. Cl.:
C09B 67/20 (2006.01)
C09B 69/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06777435 .6**
96 Fecha de presentación: **23.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1904583**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54 Título: **Dispersiones de pigmento que contienen dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes**

30 Prioridad:
14.07.2005 EP 05106456
31.08.2005 US 713012 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS N.V.
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:
JAUNKY, Wojciech;
DEROOVER, Geert;
LOCCUFIER, Johan y
GROENENDAAL, Lambertus

74 Agente/Representante:
Temño Cenicerros, Ignacio

ES 2 379 882 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de pigmento que contienen dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a DISPERSIONES DE PIGMENTO estables y tintas de inyección pigmentadas que contienen pigmentos de color estabilizados mediante dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes que presentan una similitud estructural con los pigmentos de color.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las DISPERSIONES DE PIGMENTO se preparan usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas de pigmentos 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 de pigmentos dispersas pueden tender a reaglomerarse tras la dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. Además, la utilización de dispersantes contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmentos.

15

20

El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se utiliza para tintas de inyección. 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 de pigmentos para garantizar un paso fluido de las partículas de pigmentos 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 de pigmentos y la obstrucción de las boquillas de la impresora asociada con ella.

25

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 de pigmentos se vuelven compatibles con el medio de dispersión y, al hacerlo, estabilizan las partículas de pigmentos en el medio de dispersión.

30

35

Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes poliméricos obtenidos a partir de monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB) o de monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB) suelen dar lugar a una estabilidad de dispersión deficiente. Al utilizar dispersantes basados en copolímeros de injerto y copolímeros de bloque se logró mejorar la estabilidad de dispersión. Los dispersantes basados en copolímeros de injerto contienen una cadena principal polimérica con cadenas laterales unidas a la cadena principal.

40

El documento **CA 2157361** (DU PONT) describe DISPERSIONES DE PIGMENTO obtenidas a partir del uso de un dispersante basado en un copolímero de injerto con una cadena principal polimérica hidrofóbica y cadenas laterales hidrofílicas.

45

Los dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos se han descrito en numerosas patentes de tintas de inyección.

50

El documento **US 5859113** (DU PONT) describe un dispersante copolimérico de bloque AB con un segmento A polimérico de monómeros de (met)acrilato de glicidilo polimerizado reaccionados con un ácido aromático o alifático carboxílico y un segmento B polimérico de monómeros de met(acrilato) de alquilo polimerizados con 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, monómeros de met(acrilato) de hidroxi alquilo.

55

En el diseño de los dispersantes poliméricos para tintas de inyección acuosas, los grupos de anclaje mencionados anteriormente, que se adsorben sobre los pigmentos que se van a dispersar, son generalmente grupos hidrofóbicos que presentan una afinidad con la superficie del pigmento.

60

El documento **EP 0763580 A** (TOYO INK) describe un agente de dispersión de pigmento de tipo acuoso que tiene una parte con una alta afinidad con un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado del grupo consistente en un colorante orgánico, antraquinona y acridona solamente en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero acuoso seleccionado del grupo que contiene un polímero de uretano lineal acuoso y un polímero acrílico lineal acuoso. El documento **EP 0763378 A** (TOYO INK) describe agentes de dispersión de pigmento similares para DISPERSIONES DE PIGMENTO no acuosas.

65

El documento **US 5420187** (TOYO INK) describe un agente de dispersión de pigmento obtenido por polimerización de un monómero polimerizable por adición que tiene un grupo funcional ácido y otro monómero polimerizable por adición en presencia de un iniciador de polimerización, siendo el iniciador de polimerización un producto de diazotización preparado por diazotización de al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en un derivado de antraquinona que tiene un grupo amino aromático, un derivado de acridona que tiene un grupo amino aromático y un tinte orgánico que tiene un grupo amino aromático. En este agente de dispersión de pigmento, el colorante se localiza en la propia cadena principal polimérica.

El documento **US 4664709** (HOECHST) describe agentes de dispersión de azoacilacetamida para pigmentos azo y composiciones de pigmentos azo obtenidas a partir de los pigmentos azo. Los pigmentos incluyen pigmentos de azoacilacetamida, Pigment Yellow 12 y Pigment Yellow 14. No se describen pigmentos de azoacilacetamida que muestren una fracción de fenileno central.

El documento **US 2004194665** (BASF) describe derivados de perileno sustituido en los que el sustituyente tiene un efecto de estabilización estérica y/o estabilización electrostática. No se describen pigmentos diazo de azoacilacetanilida con una fracción de fenilo central.

El documento **EP 0763580 A** (TOYO INK) describe agentes de dispersión de pigmento de tipo acuoso que tienen una parte con una alta afinidad con un pigmento y que tienen al menos un tipo seleccionado del grupo consistente en un colorante orgánico, antraquinona y acridona solamente en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero acuoso seleccionado de un polímero de uretano lineal acuoso y un polímero acrílico lineal acuoso, una composición de pigmento que utiliza los elementos mencionados anteriormente y un agente de dispersión de pigmento. Se describe el Pigment Yellow 83, que tiene una fracción de bifenilo central, pero no se describen pigmentos diazo de azoacilacetanilida con una fracción de fenileno central.

El documento **WO 2005056692** (SUN CHEMICAL) describe dispersantes de color poliméricos que tienen la estructura A-(B-X)_n, en la que A es un cromóforo orgánico, B es una fracción de enlace covalente; X es un hidrocarbano de enlace covalente polimérico C50-C200 lineal o ramificado y n es un número entero del 1 al 4, y dispersiones de colorante de baja viscosidad que presentan una caída de tensión interfacial relativa inferior a 1,5. No se describen pigmentos diazo de azoacilacetanilida con una fracción de fenilo central.

El documento **US 2003044707** (TOYO INK) describe un agente de dispersión para un pigmento que comprende un compuesto específico que tiene una estructura en la que un esqueleto molecular de tipo ftalocianina que es adsorbible sobre el pigmento y una unidad oligomérica o unidad polimérica que evita la reaglomeración del pigmento para producir el efecto de dispersión se unen covalentemente, y que tiene una afinidad con un medio o un disolvente.

La práctica actual es incorporar la estructura química exacta o casi exacta del pigmento de color como grupo de anclaje en el agente de dispersión polimérico para asegurar la máxima afinidad con el pigmento de color. En consecuencia, cada pigmento tiene su propio dispersante polimérico a medida. En la práctica, esto requiere mantener un inventario de diferentes dispersantes poliméricos para producir una gama completa de series de tintas de inyección a color. La tinta cian con ftalocianina de cobre como pigmento es una rara excepción, en el sentido de que todas las propiedades deseadas se combinan en el mismo pigmento. Sin embargo, los pigmentos amarillos deben seleccionarse a partir de las propiedades más importantes en su aplicación de tinta de inyección. Por ejemplo, algunos pigmentos amarillos se seleccionan por su estabilidad frente a la luz, mientras que otros se seleccionan para obtener imágenes que tienen una elevada resistencia del color. Mantener tal inventario de diferentes tipos de dispersantes poliméricos conlleva cargas económicas asociadas con los requisitos adicionales de almacenamiento y logística, al mismo tiempo que aumenta la posibilidad de utilizar el dispersante polimérico "equivocado" para la producción de una tinta de inyección en concreto. Otro problema es que la baja solubilidad del pigmento suele complicar la síntesis de dichos dispersantes poliméricos.

Para una calidad de imagen consistente, la tinta de inyección requiere una estabilidad de dispersión compatible con altas temperaturas (por encima de los 60°C) durante el transporte de la tinta al cliente y con cambios en el medio de dispersión de la tinta de inyección durante su uso, por ejemplo, evaporación del disolvente y concentraciones en aumento de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar una gama de tintas pigmentadas estables para inyección de tinta usando un solo dispersante polimérico obtenido mediante síntesis simple.

OBJETOS DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar tintas de inyección usando un dispersante polimérico obtenido mediante síntesis sencilla y adecuado para distintos pigmentos de color.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de inyección que presenten una estabilidad de dispersión elevada.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de inyección que generen imágenes de gran calidad y con una densidad óptica elevada.

La siguiente descripción revelará otros objetos adicionales de la invención.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

Sorprendentemente se ha descubierto que las tintas de inyección con una densidad óptica elevada y una estabilidad elevada se obtuvieron usando un dispersante polimérico de color en el que grupo cromóforo lateral presentaba una similitud estructural con el pigmento de color, pero con un tamaño menor.

10

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento definida en la reivindicación 1.

15

Descripción de la invención

Definiciones

20

El término "colorante", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

25

El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

30

El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l.

35

El término "grupo cromóforo", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un grupo con una absorbilidad máxima de entre 300 nm y 2000 nm.

El término "grupo cromóforo lateral", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral con respecto a la cadena principal polimérica y no como un grupo en la propia cadena principal polimérica o que aparece únicamente como un grupo final de la cadena principal polimérica.

40

El Término "C.I." se utiliza en la presente aplicación como una abreviatura de índice de color (*Colour Index*).

El término "radiación actínica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

45

El término "GP" se utiliza en la descripción de la presente aplicación como abreviatura de grado de polimerización, es decir, el número de unidades estructurales (monómeros) en la molécula polimérica media.

El término "PD" se utiliza en la presente aplicación como una abreviatura de polidispersidad de un polímero.

50

El término "dispersión", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una mezcla íntima de al menos dos sustancias, una de las cuales - denominada etapa dispersa o coloide - se encuentra distribuida uniformemente en un estado muy finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.

55

El término "dispersante polimérico", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una sustancia que fomenta la formación y estabilización de la dispersión de una sustancia en el medio de dispersión.

60

El término "copolímero", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una macromolécula en la que dos o más especies distintas de monómeros se incorporan a una cadena de polímeros.

El término "copolímero de bloque", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un copolímero en el que los monómeros aparecen en secuencias alternas relativamente largas en una cadena.

65

El término "factor de separación espectral", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción de la absorbancia máxima A_{max} (medida en una longitud de onda A_{max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} (determinada en una longitud de onda superior A_{ref}).

La abreviatura "SSF" (siglas en inglés), tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace

referencia al factor de separación espectral.

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

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

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

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.

15 El término "grupo aromático", tal y como se utiliza 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.

20 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.

25 El término "grupo heteroaromático" 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 telurio.

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 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 telurio.

30 Tinta de inyección pigmentada

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención contiene al menos tres componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante polimérico y (iii) un medio de dispersión.

35 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un biocida.

40 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un humectante y/o un penetrante.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un regulador de pH.

45 La tinta de inyección pigmentada 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.

50 La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior a 100 mPa.s, inferior a 30 mPa.s o inferior a 15 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y a una temperatura de entre 20 y 110 °C.

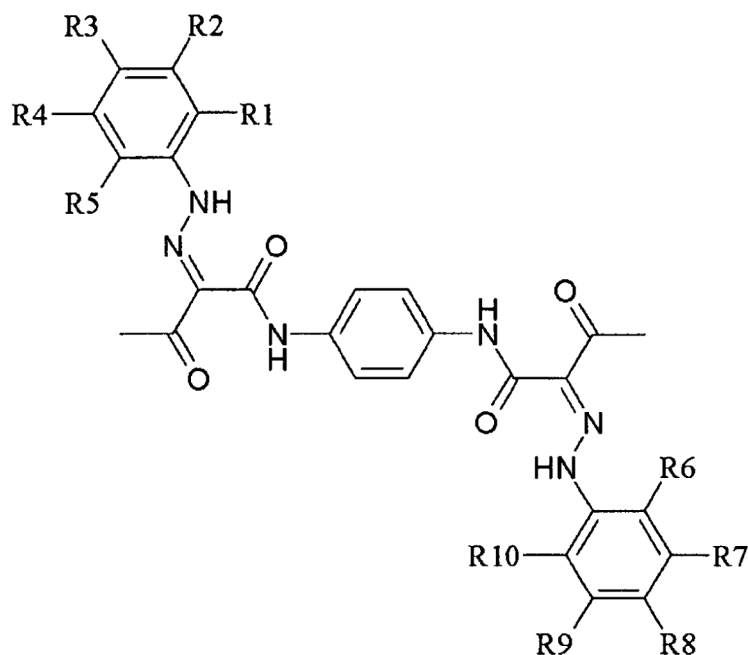
55 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención es preferiblemente una tinta de inyección pigmentada acuosa, una tinta de inyección pigmentada basada en un disolvente o una tinta de inyección pigmentada basada en un aceite.

60 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede ser curable y puede contener 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. El iniciador normalmente inicia la reacción de polimerización. La tinta de inyección pigmentada curable puede incluir un catalizador denominado iniciador de iniciación de la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en el líquido curable puede ser un iniciador Norrish tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador de fotoácido.

65

Pigmentos de color

El pigmento de color usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se representa mediante la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

R1 a R10 se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$ y $-\text{CONH}_2$.

En una realización preferida, R2, R4, R5, R7, R9 y R10 de la Fórmula (I) representan un átomo de hidrógeno.

Este pigmento de color puede elegirse 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. Pigment Yellow 155 y Pigment Yellow 198.

Las partículas de pigmento de las tintas de inyección deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección 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 inyección 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 usada en la tinta de inyección pigmentada 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 con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Dispersantes poliméricos

El dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención contiene uno o más grupos cromóforos laterales unidos mediante un grupo de enlace a la cadena principal polimérica.

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una cadena principal de polimerización con un grado de polimerización GP de entre 5 y 1000, de entre 10 y 500 o de entre 10 y 100.

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención tiene, 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.

5 El dispersante polimérico tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), una dispersidad polimérica DP inferior a 2, inferior a 1,75 e inferior a 1,5.

10 La cantidad de dispersante polimérico en la tinta de inyección pigmentada debe ser, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre el 5 y el 600% en peso o de entre el 10 y el 100% en peso con respecto al peso total del pigmento.

Cadenas principales poliméricas

15 La cadena principal polimérica del dispersante polimérico empleada en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es necesaria para la compatibilidad entre el dispersante polimérico y el medio de dispersión.

20 No es necesario que la cadena principal polimérica tenga afinidad con el pigmento. Por ejemplo, la cadena principal polimérica de un dispersante para tintas de inyección acuosas puede ser un homopolímero de monómeros de ácido acrílico. Un homopolímero generalmente no es capaz de dispersar pigmentos, pero la presencia de un grupo cromóforo lateral que presente una similitud con el pigmento garantiza una afinidad adecuada entre el dispersante polimérico y la superficie del pigmento.

25 La cadena principal polimérica puede ser también un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, un copolímero en forma de peine o un copolímero alternante. También es adecuado como cadena principal polimérica un copolímero en gradiente, como describen MATYJASZEWSKI, K. et al. *Atom Transfer Radical Polymerization Chem. Reviews 2001*, vol. 101, pág. 2921-2990. A veces, puede resultar útil incluir una serie de monómeros con alta afinidad con la superficie del pigmento para mejorar determinadas propiedades de las tintas, por ejemplo, la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, la cadena principal polimérica de un dispersante para tintas de inyección acuosas puede contener monómeros hidrofóbicos para aumentar la afinidad del dispersante polimérico con la superficie del pigmento. Sin embargo, al aumentar esta afinidad con la superficie del pigmento, hay que tener procurar que sobresalga una cantidad suficiente de cadena principal polimérica para que las partículas de pigmento resulten compatibles con el medio de dispersión.

35 En copolímeros de injerto, el uso de cadenas injertadas de metoxipolietilenoglicol (MPEG) ha resultado muy positivo en tintas de inyección acuosas. Con respecto a las tintas de inyección basadas en disolventes, el uso de cadenas injertadas de poliéster resultaron ser muy positivas. Un macromonomero MPEG preferido es BISOMER™ MPEG 350MA (metoxipolietilenoglicol metacrilato) de LAPORTE INDUSTRIES LTD.

40 Las cadenas injertadas preferidas de poliéster en tintas de inyección no acuosas derivan de 6-valerolactona, δ-caprolactona y/o ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁ a C₄. Las cadenas injertadas pueden ser introducidas en el dispersante polimérico por acoplamiento CDI de una cadena de poliéster-OH con un grupo ácido carboxílico, por ejemplo, un monómero de ácido acrílico, en la cadena principal polimérica del dispersante. Sin embargo, se observó que la injertación por polimerización de radicales libres, donde se usó la cadena de poliéster ya acoplada al grupo ácido carboxílico de un monómero de ácido acrílico como macromonomero, no sólo mejoró la calidad y estabilidad de la dispersión de las tintas de inyección, sino que también se obtenía mediante una síntesis de dispersante polimérico más reproducible que requería menos purificación.

50 Para tintas curables por radiación donde el medio de dispersión contiene, o consiste en, monómeros y/u oligómeros, son adecuados muchos (co)polímeros con una buena solubilidad en el medio de dispersión para la cadena principal polimérica del dispersante polimérico.

La cadena polimérica consiste preferiblemente en no más de dos o tres especies monoméricas.

55 Los monómeros y/u oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico empleado en las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención pueden ser cualquier monómero y/u oligómero de los que se encuentran en el *Polymer Handbook*, Vol. 1 + 2, 4ª edición. Editado por J. BRANDRUP et al. Wiley-Interscience, 1999.

60 Algunos ejemplos adecuados de monómeros son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acrilóiloxibenzoico y ácido metacrilóiloxibenzoico (o sus sales); anhídrido maleico; alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales 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, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, substituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de

5 metoxipolietilenglicol y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol; derivados alílicos tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4- metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida; maleimidias tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida; derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; éteres vinílicos tales como vinil metil éter; y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

Grupos de enlace

10 El grupo cromóforo lateral se une mediante un grupo de enlace a la cadena principal polimérica. El grupo de enlace contiene al menos un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de fósforo, un átomo de silicona, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

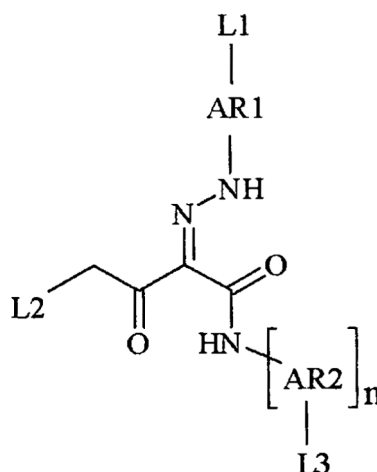
15 El grupo de enlace tiene, por orden de preferencia creciente (de menos a más), un peso molecular inferior al peso molecular del grupo cromóforo lateral, inferior al 80% del peso molecular del grupo cromóforo lateral o inferior al 50% del peso molecular del grupo cromóforo lateral.

20 En una realización, el grupo lateral es el resultado de la modificación de un (co)polímero con un cromóforo que tiene un grupo reactivo. Los grupos reactivos adecuados para el cromóforo incluyen grupos tioles, grupos aminos primarios o secundarios, grupos ácido carboxílico o sus sales, grupos hidróxilos, grupos isocianatos y grupos epoxi. Los enlaces covalentes típicos formados por la reacción del cromóforo con la cadena principal polimérica incluyen una amida, un éster, un uretano, un éter y un tioéter.

25 En otra realización, el dispersante polimérico se prepara mediante la copolimerización de monómeros de la cadena principal polimérica y monómeros que contienen un grupo cromóforo. En este caso, el grupo de enlace ya está presente en el monómero. Este método de polimerización ofrece la ventaja de un diseño bien controlado de dispersantes poliméricos para una amplia variedad de medios de dispersión. Debido a su baja solubilidad, un monómero que contiene el pigmento de color completo como grupo cromóforo plantea problemas tanto en la síntesis de los dispersantes poliméricos como en la idoneidad del dispersante polimérico para una amplia variedad de medios de medios de dispersión y pigmentos.

Grupos cromóforos laterales

35 El grupo cromóforo lateral del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención presenta una gran similitud con el pigmento de color de la tinta de inyección pigmentada y tiene un peso molecular que es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), inferior al 90%, inferior al 85%, inferior al 75% o inferior al 65% del peso molecular del pigmento de color. El grupo cromóforo lateral del dispersante polimérico puede representarse con la siguiente Fórmula (II):

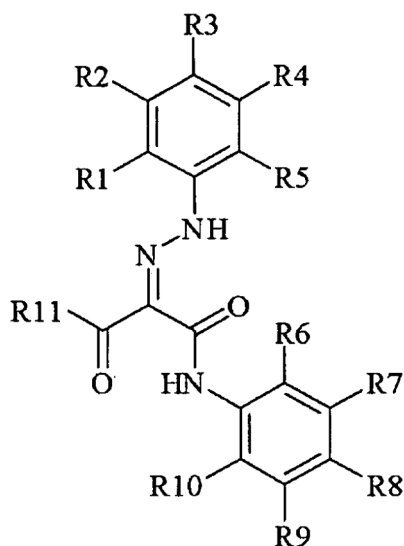


Fórmula (II)

en la que

45 L1, L2 o L3 es dicho grupo de enlace y se selecciona del grupo consistente en un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo alifático insaturado y un grupo alifático insaturado sustituido; L1, L2 y/o L3, en caso de no representar al dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que contiene hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un halógeno; AR1 y AR2 representan un grupo aromático; y n representa el número entero 0 o 1.

Los grupos de enlace L1 y L3 del grupo cromóforo lateral de la Fórmula (II) contienen todos los átomos entre la cadena principal polimérica y el primer átomo del grupo aromático a través del cual el grupo cromóforo lateral se enlaza a la cadena principal polimérica. El grupo de enlace L2 del grupo cromóforo lateral de la Fórmula (II) contiene todos los átomos entre la cadena principal polimérica y el átomo de carbono enlazados directamente con L2 y con el grupo carbonilo del grupo acetoacetanilida del grupo cromóforo lateral de la Fórmula (II). En una realización preferida, el grupo cromóforo lateral del dispersante polimérico puede representarse con la siguiente Fórmula (III):



10 Fórmula (III)

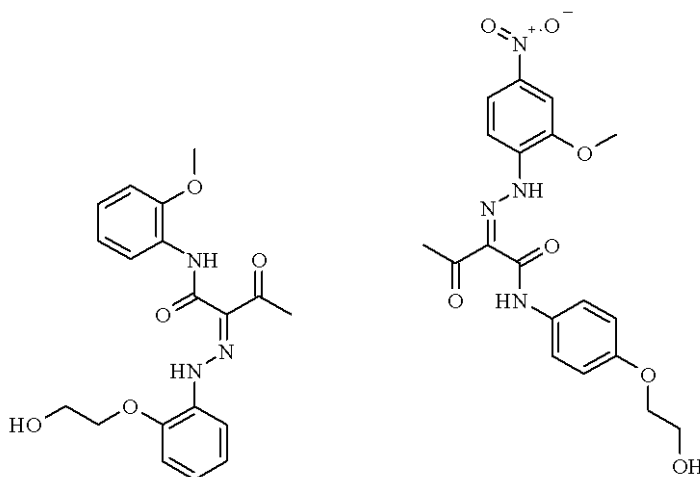
en la que

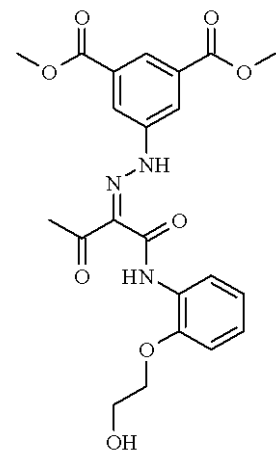
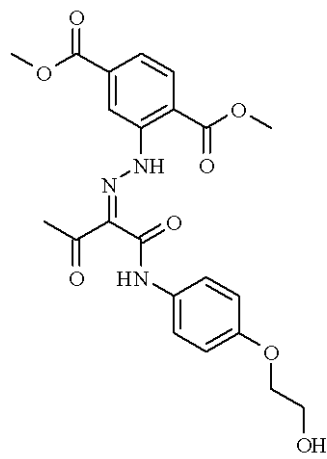
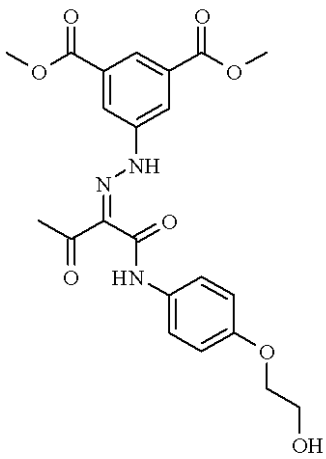
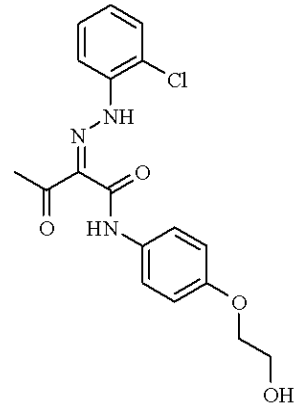
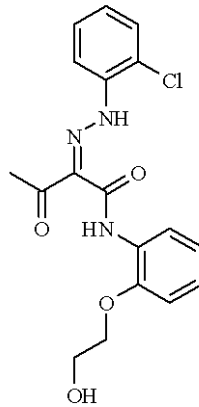
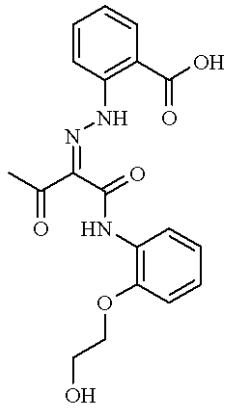
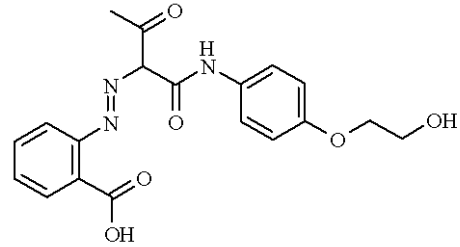
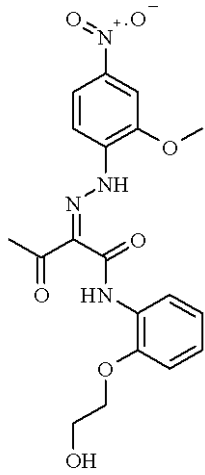
uno de los elementos de R1 a R11 es dicho grupo de enlace que forma un enlace covalente con la cadena principal polimérica;

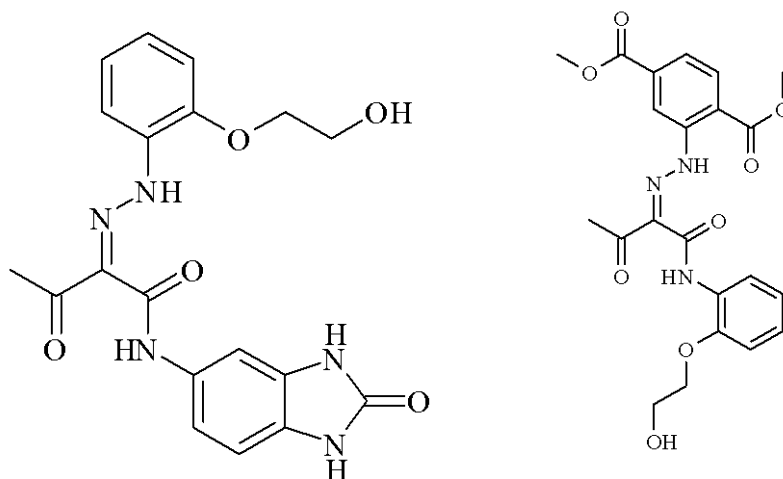
15 R1 a R11, en caso de no representar al dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un halógeno; o 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 (III) se forman un anillo benzimidazolona y un anillo 2,3-dihidroxiquinoxalina.

Algunos ejemplos adecuados del grupo cromóforo lateral representado por la Fórmula (III) que tienen un grupo de enlace sin reaccionar incluyen

25







y

El grupo cromóforo lateral está presente, por orden de preferencia creciente (de menos a más), en un intervalo del 1 al 30% o del 5 al 20% a partir de las unidades monoméricas de la cadena principal polimérica. Los dispersantes poliméricos que tienen un homopolímero o un copolímero estadístico como cadena principal polimérica en la que más de 45% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal contienen grupos cromóforos laterales, presentan problemas de solubilidad del dispersante polimérico en el medio de dispersión y un deterioro de las propiedades dispersantes por el hecho de que el dispersante quedaría plano en la superficie del pigmento. Sin embargo, en el caso de contar con un copolímero de bloque bien definido, puede obtenerse una buena dispersión en la que 50% de las unidades monoméricas de la cadena principal polimérica tienen grupos cromóforos laterales. Este copolímero de bloque bien definido tiene preferiblemente al menos un bloque que no contiene grupos cromóforos laterales.

En algunos casos, la estabilidad de dispersión del pigmento según la presente invención puede mejorarse aún más al aumentar el número de grupos cromóforos laterales en el dispersante polimérico. En una realización preferida, dos, tres o más grupos cromóforos laterales se ubican muy cerca los unos de los otros en la cadena principal polimérica. Por "muy cerca" se entiende, por orden de preferencia creciente (de menos a más), menos de 50 unidades monoméricas, menos de 20 unidades monoméricas o menos de 10 unidades monoméricas entre dos grupos cromóforos laterales. Se cree que la mejora en la estabilidad de dispersión obtenida al añadir más grupos cromóforos laterales se debe al carácter dinámico de la unión y desunión del grupo cromóforo lateral a/de la superficie del pigmento. Al aumentar el número de grupos cromóforos laterales, se espera que la probabilidad de que todos los grupos cromóforos laterales estén "desunidos" a la vez disminuya.

Síntesis

El proceso de polimerización puede ser una polimerización por condensación, en la cual el crecimiento de la cadena viene acompañado de la eliminación de pequeñas moléculas como agua o metanol, o una polimerización por adición, en la cual el polímero se forma sin pérdida de otros materiales. Se puede llevar a cabo la polimerización de los monómeros según cualquier método convencional, como la polimerización en masa y la polimerización semicontinua.

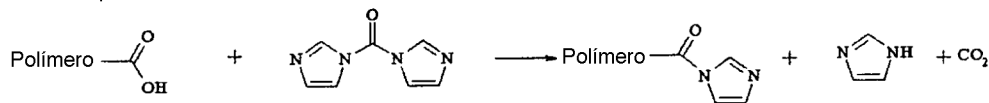
La síntesis se realiza preferiblemente mediante una técnica de polimerización de radicales controlada (PRC). Las técnicas de polimerización adecuadas incluyen la PRTA (polimerización por radicales por transferencia atómica), la TAFR (polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible), el MADIX (procedimiento de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo en transferencia), la transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto), la PTG (polimerización por transferencia de grupos) o las polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).

En una realización, el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se prepara mediante una modificación posterior a la polimerización con un cromóforo. El cromóforo se enlaza de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico. La modificación posterior a la polimerización puede ser cualquier reacción adecuada, por ejemplo, una reacción de esterificación.

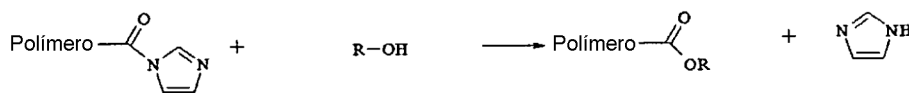
Una reacción de esterificación adecuada para la modificación posterior a la polimerización puede obtenerse usando N,N'-carbonildiimidazol (CDI). En una primera etapa, las fracciones carboxílicas del polímero se activan con CDI para formar un imidazol intermedio, que se esterifica a continuación con el cromóforo que tiene un grupo hidróxilo

reactivo. La finalización de esta primera etapa se observa cuando cesa la desgasificación de CO₂. Esquema de síntesis en el que R representa al grupo cromóforo:

Primera etapa



Segunda etapa



5 Los productos secundarios de la reacción pueden eliminarse acidificando el medio acuoso empleado para la precipitación del polímero (hidrólisis de los ésteres activados restantes y protonación del imidazol que permanece en agua, logrando así la separación del polímero). Si el polímero modificado final es soluble en agua (por ejemplo, homopolímero modificado de ácido acrílico), puede realizarse una diálisis para purificar el polímero.

10 En otra realización, el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se prepara mediante una copolimerización con un monómero que contiene un grupo cromóforo. Se observó que los monómeros basados en pigmentos que contienen un grupo cromóforo permanecían estables en presencia de radicales. Las técnicas clásicas de polimerización por radicales libres para la preparación de copolímeros estadísticos en una polimerización de reactor y una PRTA para la preparación de polímeros de bloque permitieron preparar el dispersante polimérico utilizado en la presente invención.

Monómeros con un grupo cromóforo

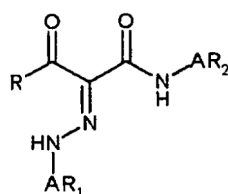
20 Un monómero con un grupo cromóforo para la preparación del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede representarse mediante la fórmula general:

A-L-B

25 en la que
A representa un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado;
L representa un grupo de enlace divalente, y
B representa un grupo cromóforo.

30 En una realización preferida, el grupo polimerizable etilénicamente insaturado se selecciona del grupo consistente en un estireno, un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, una maleimida, un éster vinílico y un éter vinílico.

35 El monómero con un grupo cromóforo puede representarse mediante la Fórmula (GEN-I):



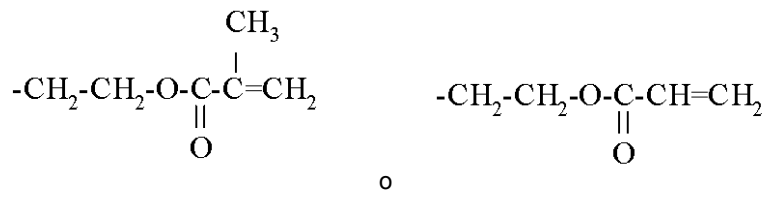
Fórmula (GEN-I)

40 en la que
AR₁ y AR₂ representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, siempre y cuando R, AR₁ o AR₂ tengan un sustituyente con un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado.

45 En una realización, AR₂ de la Fórmula (GEN-I) se sustituye por un grupo alquilo, preferiblemente por metilo o etilo.

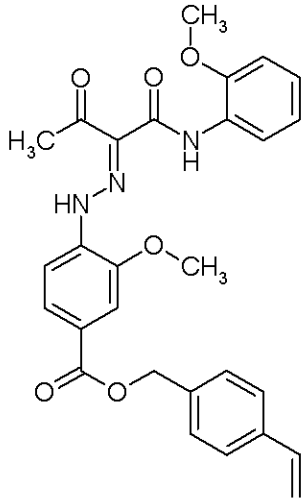
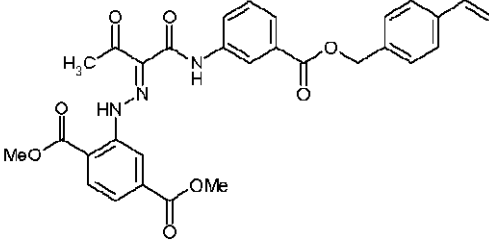
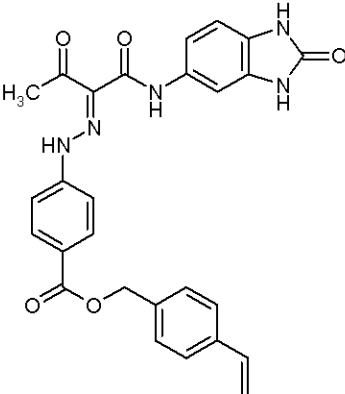
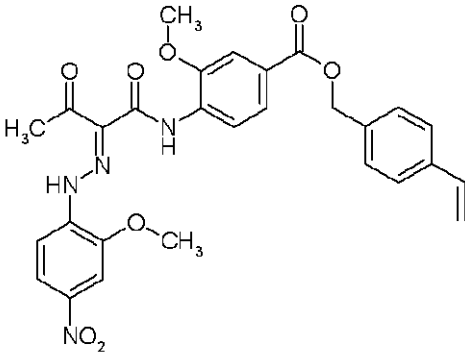
En otra realización, AR₂ de la Fórmula (GEN-I) se sustituye por un sustituyente alifático con un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado. Preferiblemente, este

grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado se representa mediante



- 5 Los monómeros adecuados según la Fórmula (GEN-I) incluyen los monómeros descritos en la Tabla 1 : derivados de estireno, en la Tabla 2 : derivados de (met)acrilato y (met)acrilamida, y en la Tabla 3 : otros derivados polimerizables.

Tabla 1

 <p>Chemical structure of a monomer: A central carbon atom is double-bonded to a vinyl group (-CH=CH₂) and single-bonded to a methoxy group (-OCH₃) and a nitrogen atom. The nitrogen atom is part of a hydrazine-like group (-NH-NH-) which is attached to a benzene ring. The benzene ring has a methyl group (-CH₃) at the para position and a methoxy group (-OCH₃) at the ortho position. The benzene ring is also attached to a methylene group (-CH₂-) which is part of a methoxy chain (-OCH₂-) leading to another vinyl group (-CH=CH₂).</p>	 <p>Chemical structure of a monomer: A central carbon atom is double-bonded to a vinyl group (-CH=CH₂) and single-bonded to a methoxy group (-OCH₃) and a nitrogen atom. The nitrogen atom is part of a hydrazine-like group (-NH-NH-) which is attached to a benzene ring. The benzene ring has a methyl group (-CH₃) at the para position and a methoxy group (-OMe) at the ortho position. The benzene ring is also attached to a methylene group (-CH₂-) which is part of a methoxy chain (-OCH₂-) leading to another vinyl group (-CH=CH₂).</p>
 <p>Chemical structure of a monomer: A central carbon atom is double-bonded to a vinyl group (-CH=CH₂) and single-bonded to a methoxy group (-OCH₃) and a nitrogen atom. The nitrogen atom is part of a hydrazine-like group (-NH-NH-) which is attached to a benzene ring. The benzene ring has a methyl group (-CH₃) at the para position and a methoxy group (-OCH₃) at the ortho position. The benzene ring is also attached to a methylene group (-CH₂-) which is part of a methoxy chain (-OCH₂-) leading to another vinyl group (-CH=CH₂).</p>	 <p>Chemical structure of a monomer: A central carbon atom is double-bonded to a vinyl group (-CH=CH₂) and single-bonded to a methoxy group (-OCH₃) and a nitrogen atom. The nitrogen atom is part of a hydrazine-like group (-NH-NH-) which is attached to a benzene ring. The benzene ring has a methyl group (-CH₃) at the para position and a methoxy group (-OCH₃) at the ortho position. The benzene ring is also attached to a methylene group (-CH₂-) which is part of a methoxy chain (-OCH₂-) leading to another vinyl group (-CH=CH₂).</p>

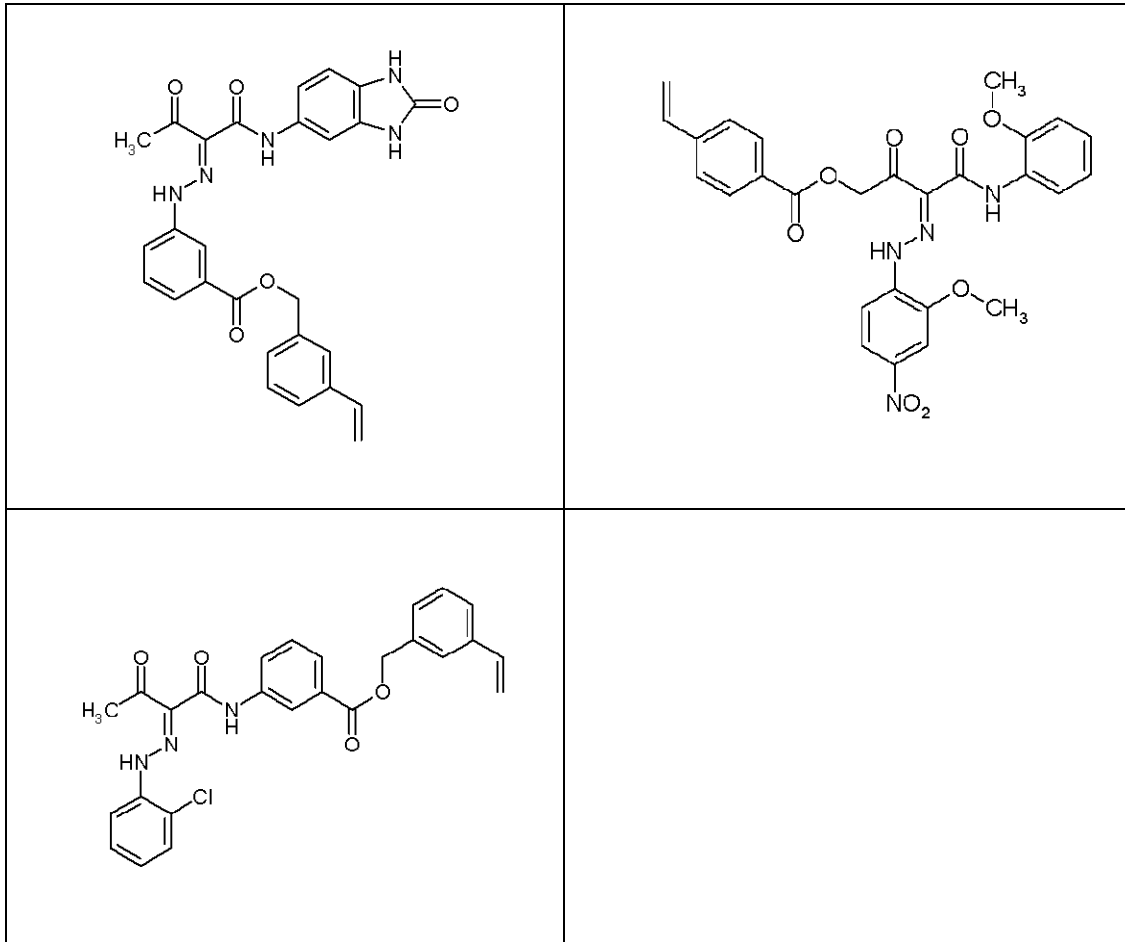
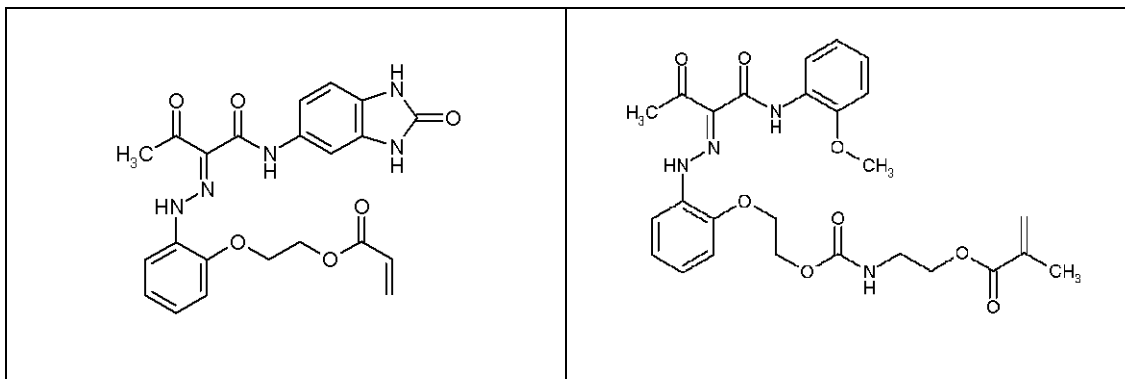


Tabla 2



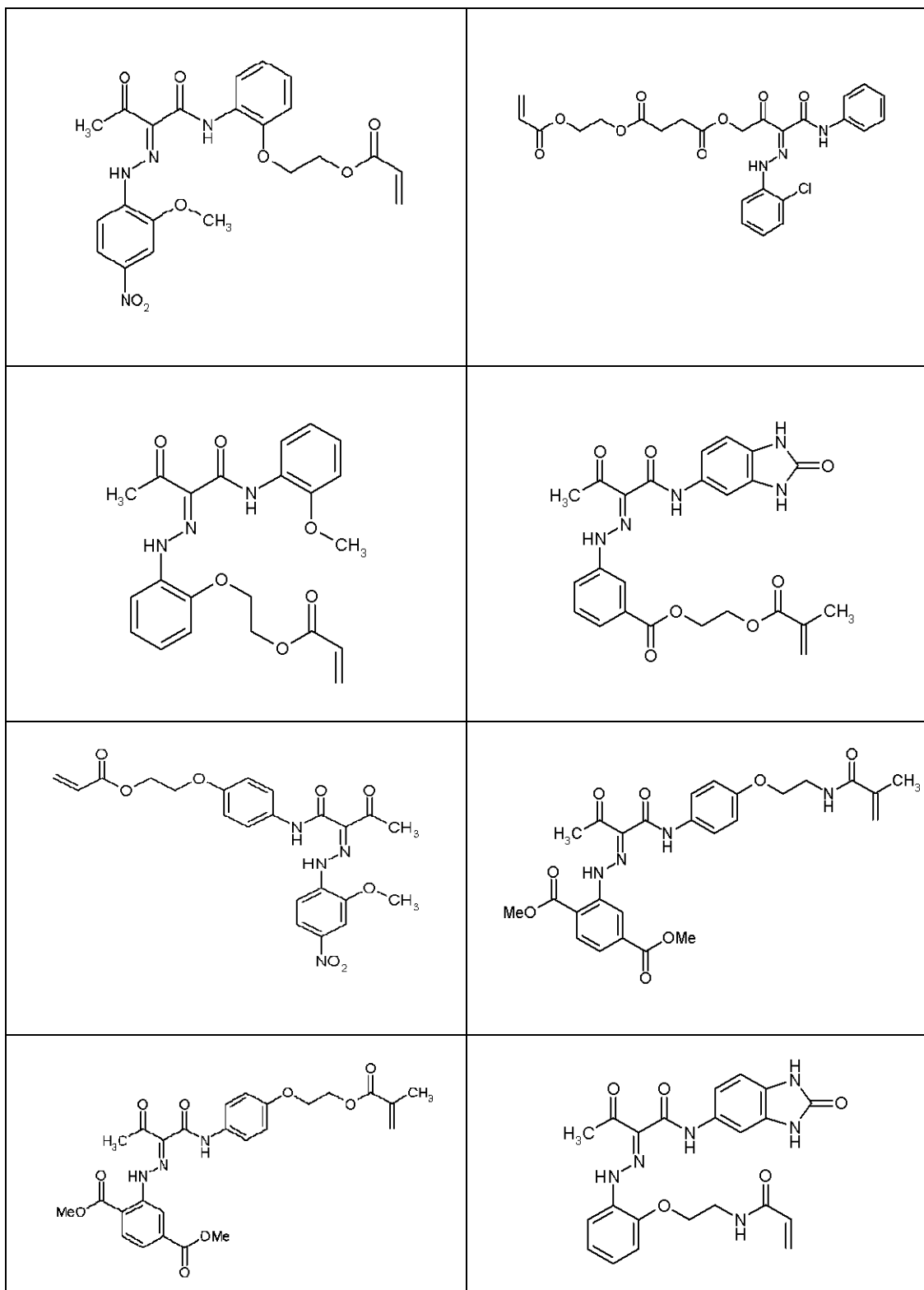
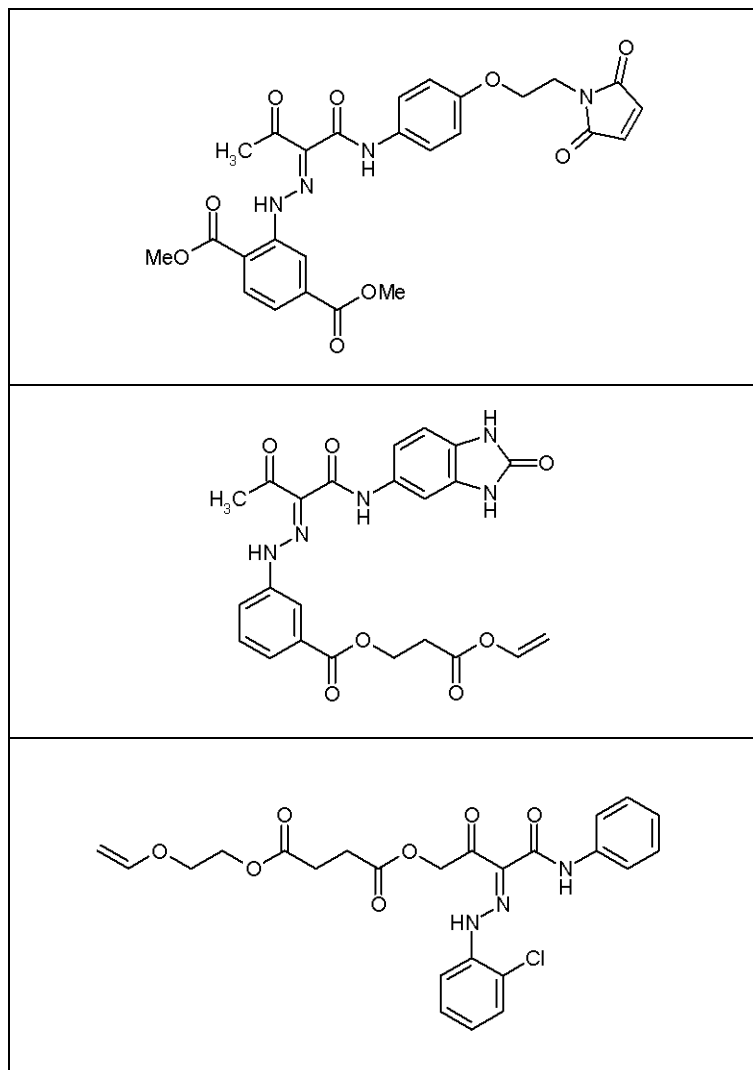


Tabla 3



Medios de dispersión

5 El medio de dispersión usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es un líquido. El medio de dispersión puede contener agua y/o disolvente(s) orgánico(s).

10 Si la tinta de inyección pigmentada es una tinta de inyección pigmentada curable, el agua y/o el/los disolvente(s) orgánico(s) se sustituyen por 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 con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

15 Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos mayores, carbitoles, celosolves o 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 utilizarse 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.

25 Los ejemplos adecuados de monómeros para tintas de inyección pigmentadas curables incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico; alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-

etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales 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, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, substituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol; derivados alílicos tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluidas N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida; maleimidas tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida; derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; éteres vinílicos tales como vinil metil éter; y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

Para las tintas de inyección basadas en aceites, el medio de dispersión puede ser cualquier aceite adecuado como aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales y derivados y mezclas de los mismos. Los aceites parafínicos 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.

Tensioactivos

La tinta de inyección pigmentada 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 con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Los tensioactivos adecuados para la tinta de inyección pigmentada 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, dodecilmecano 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 SURFYNOL™ 104, 104H, 440 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Biocidas

Los biocidas adecuados para la tinta de inyección pigmentada de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinoion-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sus sales.

Los biocidas preferidos son Bronidox™, de HENKEL, y Proxel™ 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 con respecto, en ambos casos, al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Reguladores de pH

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener al menos un regulador de pH. Los reguladores de pH adecuados incluyen NaOH, KOH, NEt₃, NH₃, HCl, HNO₃, H₂SO₄ y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son NaOH y H₂SO₄.

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. El humectante debe añadirse, por orden de preferencia creciente (de menos a más), a la composición de la tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1 y el 40% en peso de la composición, de entre el 0,1 y el 10% en peso de la composición y de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso de la composición.

Preparación de una tinta de inyección pigmentada

5 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

10 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 molienda 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 rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

15 Pueden emplearse 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 contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo perlas consistentes en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

20 En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza preferiblemente con refrigeración para evitar la acumulación de calor.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor y, en el caso de las tintas de inyección curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede prácticamente excluida.

25 La tinta de inyección de la presente invención puede contener más de un pigmento y prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

35 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función 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 como agua. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una 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 es de entre 20:1 y 1:2.

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

45 Una vez completada la molienda, el medio de molienda se separa 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 sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa del medio de molienda preferiblemente por filtración.

50 En general, es recomendable preparar las tintas de inyección 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 inyección. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la disolución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, la tonalidad, la densidad de saturación y el cubrimiento del área impresa deseados de la aplicación particular.

Factor de separación espectral

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

60 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 80 °C.

65

5 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 A_{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.

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

10 El SSF es una excelente herramienta para diseñar conjuntos de tinta de inyección con una gama de color amplia. Con frecuencia en la actualidad se comercializan conjuntos de tinta de inyección en los que las diferentes tintas no se corresponden lo suficientemente entre sí. Por ejemplo, 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 inyección es baja o mediocre.

15

Ejemplos

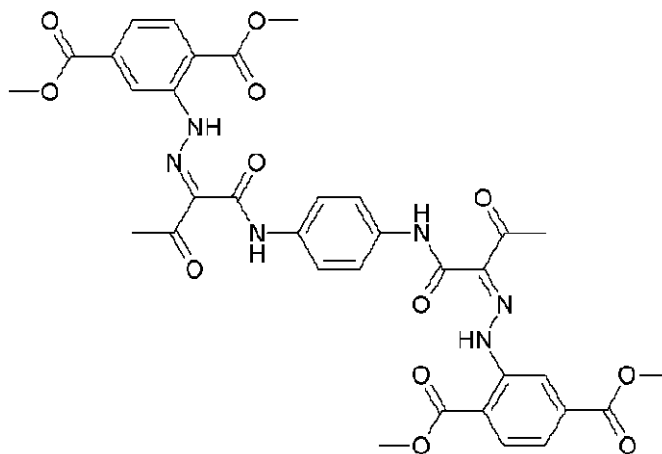
Materiales

20 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).

El agua empleada fue agua desionizada.

25 SMA 1000P es un copolímero alternante anhídrido maleico estireno disponible a través de ATOFINA.
 Raney Nickel™ es un catalizador comercializado por DEGUSSA.
 WAKO™ V-601 es 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
 MSTY o dímero de alfa-metilestireno es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno comercializado por Goi Chemical Co., Ltd.
 AA es ácido acrílico comercializado por ACROS.
 30 MAA es ácido metacrílico comercializado por ACROS.
 BA es acrilato de butilo comercializado por ACROS.
 EHA es acrilato de 2-etilhexilo comercializado por ACROS.
 STY es estireno comercializado por ACROS.
 Proxel™ Ultra 5 comercializado por AVECIA.
 35 Glicerol comercializado por ACROS.
 1,2-Propanodiol comercializado por CALDIC CHEMIE NV.
 Surfynol™ 104H comercializado por AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.
 PY155 es la abreviatura para el pigmento amarillo C.I. Pigment Yellow 155, para el cual se usó Inkjet Yellow 4G VP 2532, comercializado por Clariant.

40



PY155

Métodos de medición

5 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/los pigmento(s) utilizado(s):

- 10
- 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;
 - 15 • 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 para obtener una concentración de pigmento del 0,002%. En caso de una 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 Tabla 4. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó agua como blanco.

25 Tabla 4

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	foto-multiplicador (UV-VIS)

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

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 inyección pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, después del tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30.

3. Análisis polimérico

40 A menos que se indique lo contrario, todos los polímeros fueron caracterizados con cromatografía de permeación por gel (GPC) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) usando los siguientes métodos. Se analizaron copolímeros aleatorios o de bloque con RMN disolviéndolos en un disolvente deuterizado. Para la ^1H -RMN, se disolvieron ± 20 mg de polímero en 0,8 ml de CDCl_3 o DMSO-d6 o acetonitrilo-d3 o D_2O (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un instrumento Varian Inova de 400 MHz equipado con una sonda ID. Para la ^{13}C -RMN, se disolvieron ± 200 mg de polímero en 0,8 ml de CDCl_3 o DMSO-d6 o acetonitrilo-d3 o D_2O (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un Varian Gemini2000 de 300 MHz equipado con una sonda SW.

50 Se determinaron los valores de M_n , M_w y polidispersidad (PD) usando cromatografía de permeación por gel. Para polímeros solubles en disolventes orgánicos, se usaron columnas B mezcladas con PL (Polymer Laboratories Ltd.) con THF+ácido acético al 5% como fase móvil usando poliestireno con pesos moleculares conocidos como patrones de calibración. Se disolvieron estos polímeros en la fase móvil a una concentración de 1 mg/ml. Para polímeros solubles en agua, se usaron combinaciones de columnas PL Aquagel OH-60, OH-50, OH-40 y/o OH-30 (Polymer Laboratories Ltd.) dependiendo de la región de peso molecular de los polímeros investigados. Como fase móvil, se emplearon mezclas de agua/metanol ajustadas a un pH de 9,2 con, por ejemplo, hidrógeno fosfato disódico, con o sin adición de sales neutras, por ejemplo, nitrato de sodio. Como patrones de calibración, se utilizaron ácidos poliacrílicos con pesos moleculares conocidos. Se disolvieron los polímeros en agua o en agua alcalinizada con

hidróxido de amonio a una concentración de 1 mg/ml. Se usó la detección del índice de refracción.

A continuación se ofrece un ejemplo para ilustrar el cálculo de la composición media de un copolímero aleatorio (= estadístico) P(MAA-c-EHA). El Mn del copolímero fue determinado con GPC como de 5.000. El porcentaje molar de cada tipo de monómero por RMN fue determinado como de: un 45% molar de MAA y un 55% molar de EHA.

Cálculo:

$$(0,45 \times M_{maa}) + (0,55 \times M_{eha}) = 140,09$$

$$5000 / 140,09 = \text{número total de unidades monoméricas de la cadena polimérica media} = 36$$

$$\text{Número medio de unidades de MAA} = 0,45 \times (5000/140,09) = 16 \text{ unidades}$$

$$\text{Número medio de unidades de EHA} = 0,55 \times (5000/140,09) = 20 \text{ unidades}$$

Por lo tanto, la composición media es P(MAA₁₆-c-EHA₂₀).

4. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de las partículas de pigmento en tinta de inyección pigmentada se determinó mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser 4mW HeNe sobre una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. El analizador del tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible en Goffin-Meyvis.

La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de agua y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistentes en seis ensayos de 20 segundos. Para obtener buenas características de inyección de tinta (características de eyección y calidad de impresión) el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas debería ser preferiblemente inferior a 150 nm.

5. Cálculo del porcentaje de PM

El porcentaje de PM se calcula como la relación del peso molecular del grupo cromóforo lateral con respecto al peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

Ejemplo 1

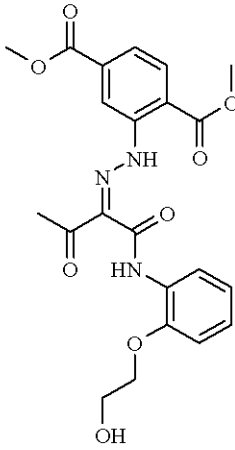
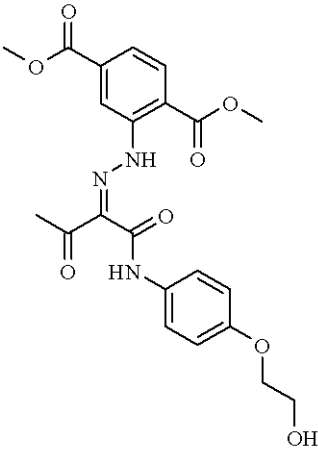
Este ejemplo ilustra que los pigmentos de la presente invención pueden dispersarse en tintas de inyección usando un dispersante polimérico con uno o más grupos cromóforos laterales menores o similares en su estructura química al pigmento. La cadena principal polimérica del dispersante era un polímero alternante con una capacidad de dispersión deficiente.

Dispersantes poliméricos DISP-1 a DISP-3

El copolímero alternante SMA 1000P se utilizó como dispersante polimérico DISP-1 para preparar una tinta de inyección comparativa.

A continuación se utilizó DISP-1 para preparar copolímeros de ácido maleico-estireno modificados con los cromóforos MC-O y MC-P.

Tabla 5

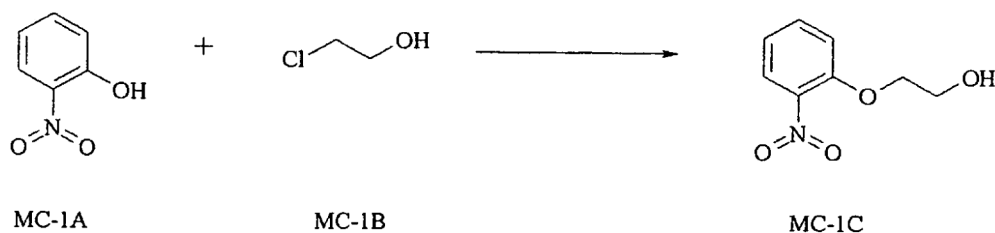
MC-O	
MC-P	

5

La síntesis se basa en un estudio cinético de la monoesterificación de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, presentado por HU, et al. in *"Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethylbenzene : catalysis and kinetics"*, J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. 1993, vol. 31, pág. 691-670. 1993, vol. 31, pág. 691-700. A continuación se ofrece la representación del esquema de síntesis general:

10

Esquema de síntesis del compuesto MC-1C:



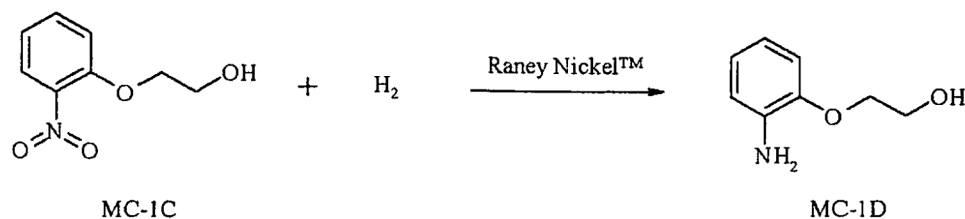
Preparación del compuesto MC-1D

5

Se preparó el compuesto MC-1D por reducción catalítica del compuesto MC-1C con hidrógeno.

Se llenó un reactor con 18,3 g (0,1 mol) del compuesto MC-1C en 100 ml de etanol y se añadió 1 ml de suspensión de Raney NickelTM. Se ajustó el volumen de la mezcla a 150 ml con etanol y se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 35 °C bajo una presión inicial de H₂ de 60 bares. Agitando el reactor, se inició la reacción exotérmica y la temperatura aumentó hasta alcanzar aproximadamente los 60 °C. Tras la reducción, se eliminó el Raney NickelTM por filtración. Se evaporó el filtrado a una temperatura de 50 °C hasta aparecer el producto cristalino blanco deseado MC-1D. Rendimiento : 95%. del compuesto MC-1D.

15 Esquema de síntesis del compuesto MC-1D:



Preparación del cromóforo MC-O

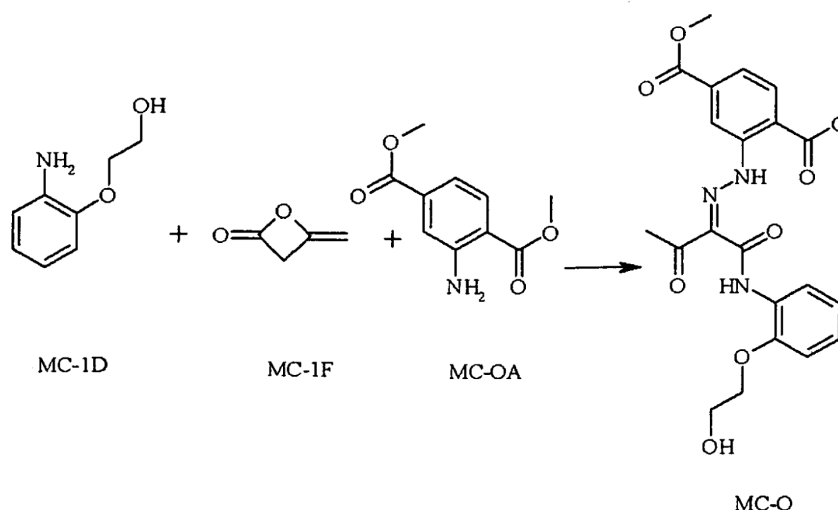
20

Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) de compuesto MC-1D con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. A continuación se añadieron 4,5 g (54 mmol) de compuesto MC-1F y se removió la mezcla durante 30 minutos. Así se obtuvo la mezcla A-MC-O.

25

Se mezclaron 9,4 g (45,2 mmol) de compuesto MC-OA con 50 ml de H₂O y 50 ml de metanol. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado y la mezcla se enfrió a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y la mezcla se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Transcurridos 15 minutos se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 11,4 g (136 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-O y se removió durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. El producto amarillo se filtró y lavó con metanol. Rendimiento : 44% del cromóforo MC-O. Esquema de síntesis del cromóforo MC-O:

30

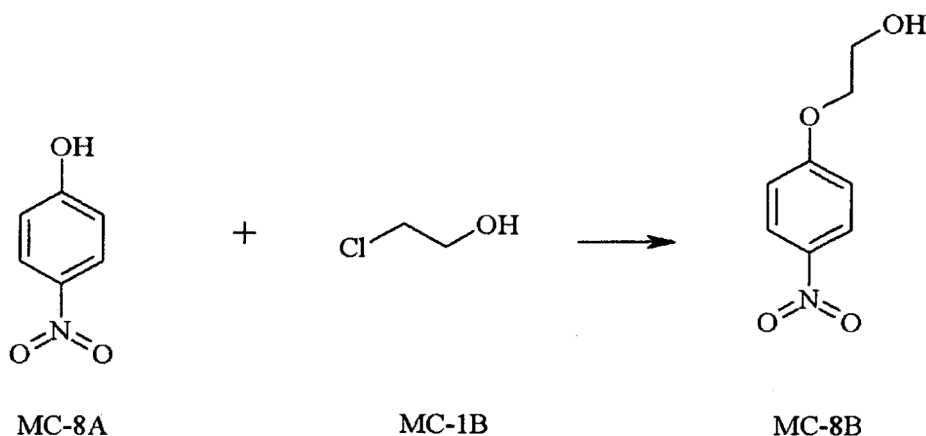


Cromóforo MC-P

5 A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-P.

Preparación del compuesto MC-8B

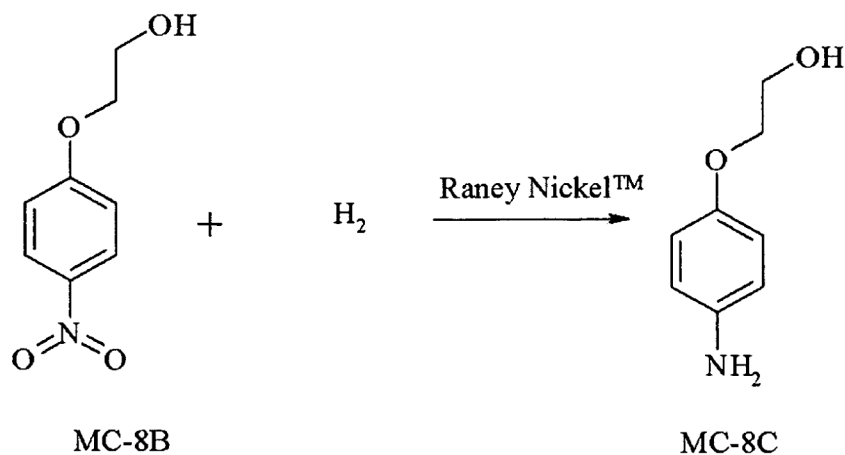
10 El recipiente usado para realizar la reacción fue un matraz de destilación de tres cuellos equipado con un agitador, un condensador y un embudo de adición. Se añadieron 190 ml de metilato de sodio al 30% (1,025 mol) a una solución de 140 g (1 mol) de 3-nitrofenol (compuesto MC-8A) y 1,4 l de N-metilpirrolidona. Se destiló la mezcla a una temperatura de 100 °C y 80 mbares de presión. Tras la destilación, se añadieron 87 ml (1,3 mol) de 2-cloroetanol (compuesto MC-1B) gota a gota. Después de la adición del 2-cloroetanol, se calentó la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 120 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se vertió en 6 l de agua con 85 ml de HCl conc. Se filtró el producto. Rendimiento : 27% del compuesto MC-8B. Esquema de síntesis del compuesto MC-8B:



Preparación del compuesto MC-8C

20 Se preparó el compuesto MC-8C por reducción catalítica del compuesto MC-8B con hidrógeno.

25 Se llenó un reactor con 101 g (0,55 mol) del compuesto MC-8B en 700 ml de etanol y se añadió 1 ml de suspensión de Raney NickelTM. Se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 75 °C bajo una presión inicial de H₂ de 46 bares. Tras la reducción, se mezcló la carga durante 1 hora y se eliminó el Raney NickelTM por filtración. El filtrado se evaporó a una temperatura de 50 °C hasta aparecer el producto cristalino blanco deseado MC-8C. Rendimiento : 95% del compuesto MC-8C. Esquema de síntesis del compuesto MC-8C:

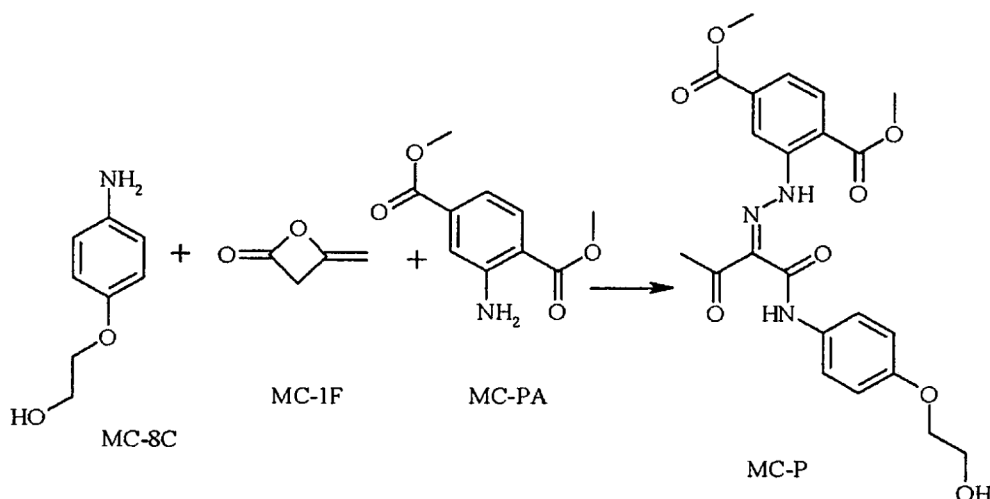


Preparación del compuesto MC-P

5 Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) de compuesto MC-8C con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. A continuación se añadieron 4,5 g (54 mmol) de compuesto MC-1F y se removió la mezcla durante 30 minutos. De este modo se obtuvo la mezcla A-MC-P.

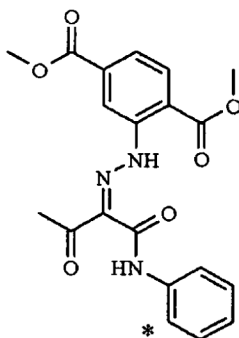
10 Se mezclaron 6,2 g (45,2 mmol) de compuesto MC-PA con 100 ml de H₂O y 50 ml de metanol. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. La solución se enfrió a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y la mezcla se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Transcurridos 15 minutos se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 11,4 g (136 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-P y se removió durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Se continuó removiendo durante 3 horas a una temperatura de 20 °C. El producto amarillo se filtró y lavó con metanol. Rendimiento : 63% del cromóforo MC-P.

15



Síntesis del dispersante polimérico DISP-2

20 El dispersante polimérico DISP-2 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-O. El grupo cromóforo lateral resultante PC-O se unió mediante C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace de éster.



PC-O

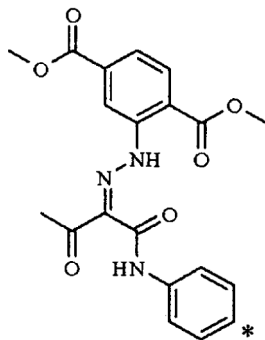
Preparación de DISP-2

5 El copolímero de anhídrido maleico-estireno SMA 1000P se disolvió en DMA (dimetilacetamida) como disolvente. A continuación se añadió el 5% molar de MC-O, a partir de las unidades de anhídrido del polímero, y se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurridas 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-2 con el cromóforo MC-O fue del 1%.

15 Síntesis del dispersante polimérico DISP-3

El dispersante polimérico DISP-3 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-P. El grupo cromóforo lateral resultante PC-P se unió mediante C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace de éster.

20



PC-P

25 Preparación de DISP-3

25 El copolímero de anhídrido maleico-estireno SMA 1000P se disolvió en DMA (dimetilacetamida) como disolvente. A continuación se añadió el 5% molar de MC-P, a partir de las unidades de anhídrido del polímero, y se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurridas 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-3 con el cromóforo MC-P fue del 1%.

35 Preparación de tintas de inyección

Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma forma para obtener una composición como descrita en la Tabla 6, salvo por el hecho de que se utilizaron distintos pigmentos y dispersantes.

Tabla 6

Componente	% en peso
Pigmento	4,00
Dispersante	2,40
1,2-propanodiol	21,00
Glicerol	7,00
Proxel™ Ultra 5	0,80
Surfynol™ 104H	0,09
Agua	64,71

5 Se preparó un compuesto de tinta mezclando el pigmento, el dispersante y aproximadamente la mitad del agua 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 g de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se colocó en el molino de rodillo durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. Mientras se removía se añadieron el tensioactivo Surfynol™ 104H y el biocida Proxel™ Ultra 5, el glicerol, el 1,2-propanodiol y el resto de la cantidad de agua. La mezcla se removió durante 10 minutos y se filtró. La filtración se realizó en dos etapas. Primero, la mezcla de tinta se filtra usando una jeringa (de Plastipak) con una cápsula de filtro desechable de microfibras con un diámetro de poro de 1µm (microfibras GF/B de Whatman Inc.). A continuación, se repite el mismo procedimiento sobre el filtrado. Tras la segunda filtración, la tinta está lista para su evaluación. Utilizando el método anterior, se preparó la tinta de inyección comparativa COMP-1 y las tintas de inyección de la invención INV-1 a INV-2 que figuran en la Tabla 7.

Tabla 7

20

Tinta de inyección	Dispersante polimérico	Cadena principal polimérica	Grupo cromóforo	Pigmento de color
COMP-1	DISP-1	alternante	Ninguno	PY155
INV-1	DISP-2	alternante	PC-O	PY155
INV-2	DISP-3	alternante	PC-P	PY155

Resultados y evaluación

25 Se determinó el factor de separación espectral (SSF) para cada muestra directamente tras su preparación y tras un tratamiento térmico severo de 1 semana a 80 °C. En la Tabla 8 se incluyen los resultados.

Tabla 8

Tinta de inyección	Grupo cromóforo	Pigmento de color	% de PM	SSF	SSF tras 1 semana 80°C
COMP-1	Ninguno	PY155	0	6	floculado
INV-1	PC-O	PY155	55%	103	32
INV-2	PC-P	PY155	55%	61	37

30 De la Tabla 8 se desprende que, aunque se utilizó un polímero alternante como la cadena principal polimérica del dispersante polimérico, los pigmentos se dispersaron mostrando una calidad de dispersión alta y una buena estabilidad de dispersión en caso de las tintas de inyección pigmentadas de la invención INV-1 e INV-2.

Ejemplo 2

El presente ejemplo ilustra el método de preparación de los dispersantes poliméricos mediante síntesis sencillas con monómeros que ya contienen un cromóforo. Puesto que los pigmentos presentan una baja solubilidad en muchos disolventes, este hecho complica la síntesis de los dispersantes poliméricos, que se evita si se emplea un cromóforo con un peso molecular inferior que presente una similitud con el pigmento.

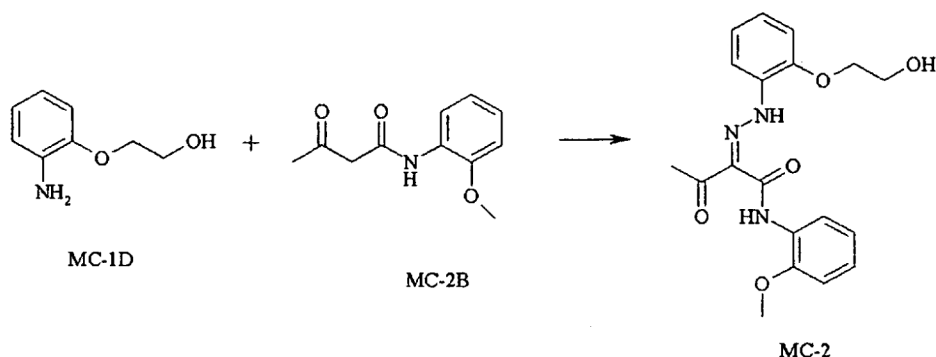
Cromóforo MC-2

La formación del cromóforo MC-2 se logró por diazotación del compuesto MC-1D y por acoplamiento posterior con el compuesto MC-2B.

Preparación del cromóforo MC-2

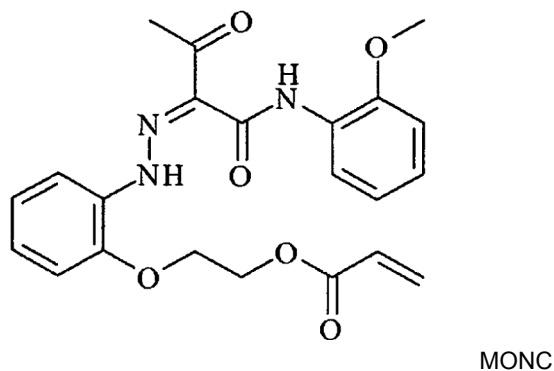
Se añadieron 29,98 ml (0,36 mol) de ácido hidrocórico concentrado a una suspensión de 15,3 g (0,1 mol) de compuesto MC-1D en 300 ml de agua. La mezcla se enfrió hasta alcanzar aproximadamente una temperatura de 0-5 °C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo 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 20,7 g (0,1 mol) de MC-2B de ACROS en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de solución de hidróxido sódico al 29%. Esta solución se añadió gota a gota 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 3 horas y el producto amarillo MC-2 se filtró y lavó con metanol. Rendimiento : 92% del cromóforo MC-2.

Esquema de síntesis del cromóforo MC-2:

Dispersantes poliméricos DISP-4 a DISP-6

Se prepararon los dispersantes poliméricos DISP-4 a DISP-6 por copolimerización de un monómero MONC que ya contenía el grupo cromóforo PC-2.

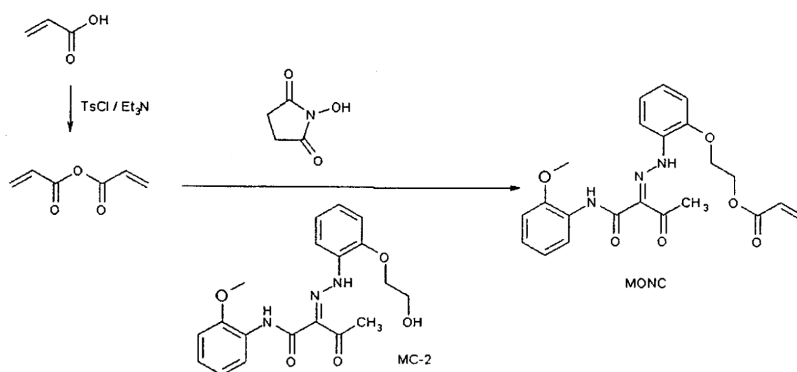
Síntesis del monómero MONC :



Se enfrió acetato de etilo (480 ml) hasta 0 °C. Se añadieron ácido acrílico (19,0 g, 0,264 mol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,2 g, 0,00088 mol). Se añadió trietilamina (26,7 g, 0,264 mol) gota a gota mientras se mantenía la

temperatura entre -5 °C y 0 °C. Finalmente, se añadió cloruro de bencenosulfonilo (22,3 g, 0,126 mol) gota a gota. Se precipitó clorhidrato de trietilamina. La mezcla de reacción se removió durante una hora a una temperatura de 0 °C, lo que dio lugar a la formación del anhídrido simétrico. Se añadieron a esta mezcla N-hidroxisuccinimida (0,7 g, 0,006 mol) y MC-2 (22,3 g, 0,06 mol) a una temperatura de 5 °C. La mezcla de reacción se sometió a un calentamiento a reflujo (78 °C) durante aproximadamente 17 horas. La mezcla de reacción se diluyó con EtOAc (100 ml) y se extrajo con agua destilada (400 ml). La capa orgánica se separó y volvió a extraerse con una mezcla de una solución acuosa de ácido clorhídrico y agua destilada (1/5). Finalmente, se lavó la capa orgánica con agua y se secó sobre MgSO₄. Tras la evaporación del disolvente, el residuo se suspendió en agua destilada y se removió durante 45 minutos. La filtración dio lugar a un sólido amarillo.

Esquema de síntesis de MONC:



Síntesis del dispersante polimérico DISP-4

Se preparó el dispersante polimérico DISP-4 por copolimerización del monómero MONC con monómeros MAA y EHA.

Se realizó la síntesis en un matraz de 50 ml de fondo redondo y con tres cuellos equipado con una unidad de condensación, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,42 g del monómero MAA, 3,03 g del monómero EHA, 1,55 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKOTM V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de concentración de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 4,5 g de polvo amarillo de DISP-4. (Rendimiento : 70,2%).

Resultados analíticos de DISP-4: GPC: Mn = 3893; Mw = 7828; PD= 2,01 (GPC acuoso; calibrada frente a patrones de calibración basados en ácido sulfónico-poliestireno)

RMN: la razón molar de MAA/EHA/MONC fue 46/46/8. Como media, DISP-4 contenía 11 unidades monoméricas de MAA, 11 unidades monoméricas de EHA y 2 unidades monoméricas de MONC.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-5

Se preparó el dispersante polimérico DISP-5 por copolimerización del monómero MONC con monómeros AA y BA.

Se realizó la síntesis en un matraz de 50 ml de fondo redondo y con tres cuellos equipado con una unidad de condensación, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,47 g del monómero AA, 2,61 g del monómero BA, 1,93 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKOTM V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 3,32 g de polvo amarillo de DISP-5. (Rendimiento : 51,8%).

Resultados analíticos de DISP-5: GPC: Mn = 5875; Mw = 10853; PD= 1,85 (GPC acuoso; calibrada frente a patrones de calibración basados en ácido sulfónico-poliestireno)

RMN: la razón molar de AA/BA/MONC era 47/43/10. Como media, DISP-5 contenía 21 unidades monoméricas de AA, 19 unidades monoméricas de BA y 4 unidades monoméricas de MONC.

5 Síntesis del dispersante polimérico DISP-6

Se preparó el dispersante polimérico DISP-6 por copolimerización del monómero MONC con monómeros AA y EHA.

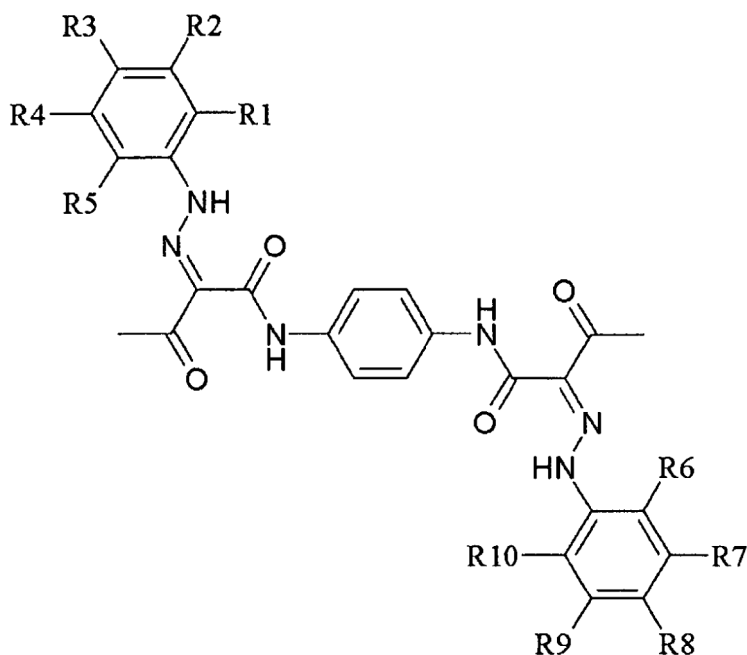
10 Se realizó la síntesis en un matraz de 50 ml de fondo redondo y con tres cuellos equipado con una unidad de condensación, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,23 g del monómero AA, 3,15 g del monómero EHA, 1,62 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKOTM V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 3,72 g de polvo amarillo de DISP-6. (Rendimiento : 58,3%).

20 Resultados analíticos de DISP-6: GPC: Mn = 4922; Mw = 8320; PD= 1,69 (GPC acuoso; calibrada frente a patrones de calibración basados en ácido sulfónico-poliestireno)

RMN: la razón molar de AA/EHA/MONC era 47/43/10. Como media, DISP-6 contenía 15 unidades monoméricas de AA, 14 unidades monoméricas de EHA y 3 unidades monoméricas de MONC.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de pigmento que contiene un pigmento de color representado mediante la Fórmula (I):



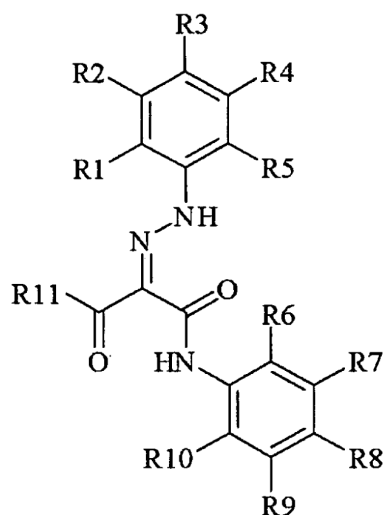
Fórmula (I)

en la que :

R1 a R10 se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH, -COOCH₃, -SO₂NH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅-CONH₂ y -CONH₂,

y un dispersante polimérico que contiene al menos un grupo cromóforo lateral que, a través de un grupo de enlace, se une de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico y que tiene un peso molecular inferior al 95% del peso molecular del pigmento de color,

en la que el grupo cromóforo lateral se representa mediante la Fórmula (III) :



Fórmula (III)

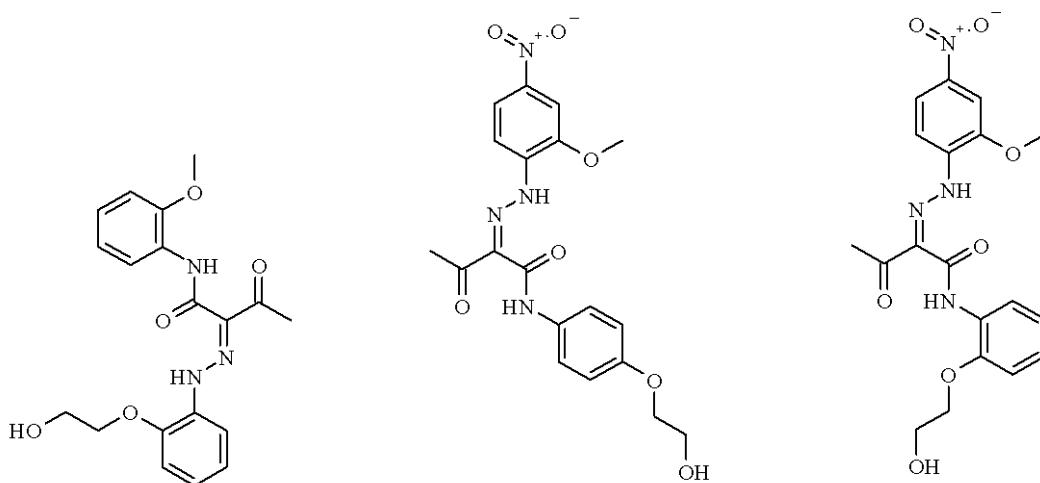
en la que :

uno de los elementos de R1 a R11 es el grupo de enlace que forma un enlace covalente con la cadena principal polimérica,

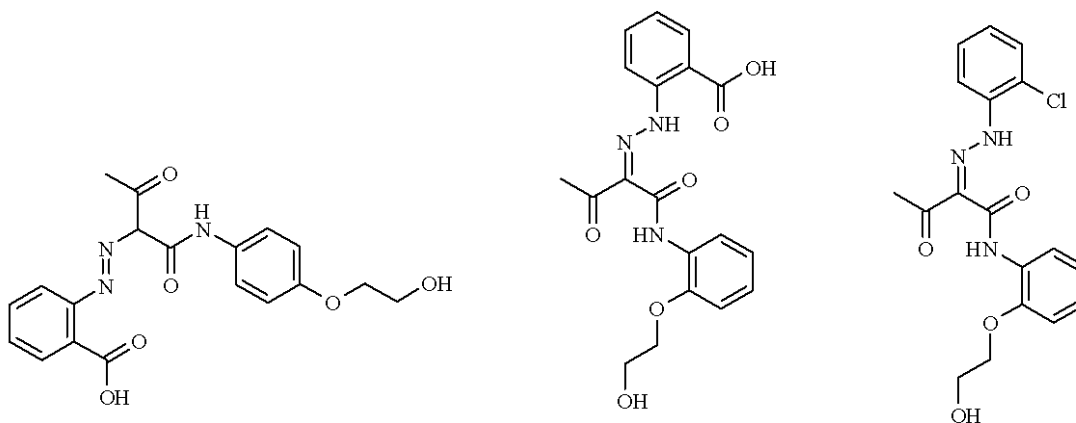
R1 a R11, en caso de no representar el grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo

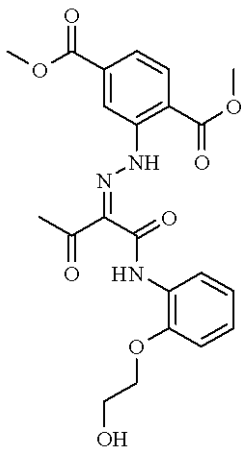
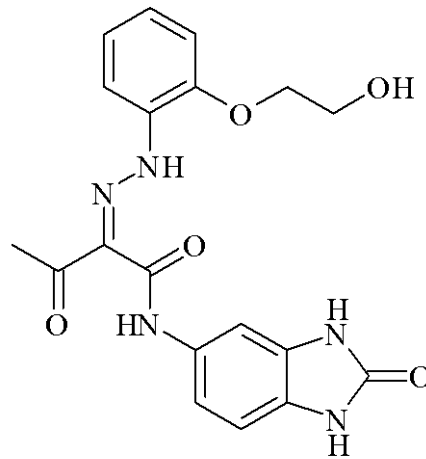
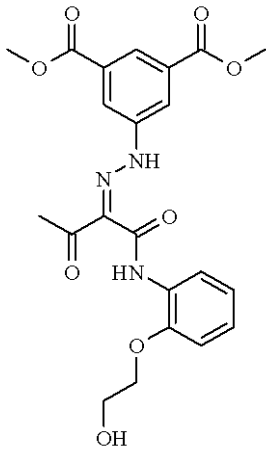
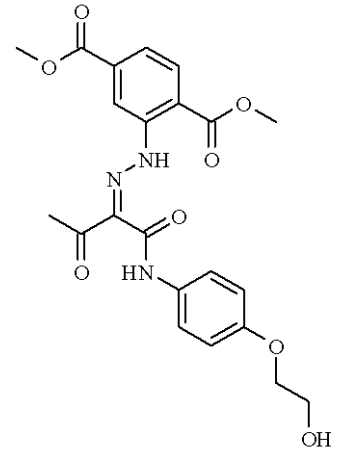
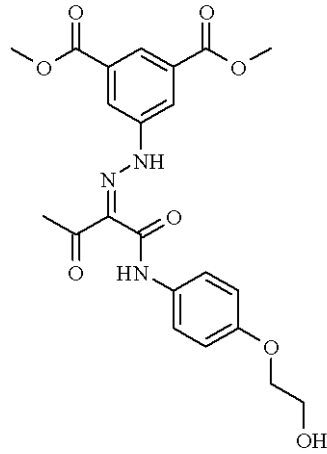
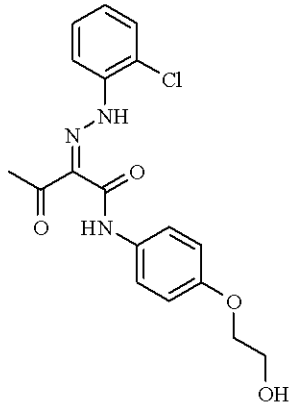
ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un halógeno, o R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico.

- 5
2. La dispersión de pigmento de la reivindicación 1, en la que el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 en el grupo cromóforo lateral es imidazolona o 2,3-dihidroxipirazina.
3. La dispersión de pigmento de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el grupo de enlace contiene al menos un átomo seleccionado del grupo consistente en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre.
- 10
4. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el grupo de enlace tiene un peso molecular inferior al 80% del peso molecular del grupo cromóforo lateral.
- 15
5. La dispersión de pigmento de las reivindicaciones 3 o 4, en la que el grupo de enlace sin reaccionar se representa mediante $-O-CH_2-CH_2-OH$.
6. La dispersión de pigmento de la reivindicación 5, en la que el grupo cromóforo lateral representado mediante la Fórmula (III) que tiene un grupo de enlace sin reaccionar se selecciona del grupo consistente en:



20





5

7. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el pigmento de color se selecciona del grupo consistente en Pigment Yellow C.I. 155 y Pigment Yellow C.I. 198.

8. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que que la cadena principal polimérica del dispersante polimérico es un homopolímero.
- 5 9. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que que el grupo cromóforo lateral está presente en un intervalo del 1 al 30% con respecto al número de unidades monoméricas del dispersante polimérico.
- 10 10. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que que el dispersante polimérico tiene un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30000 y una dispersidad polimérica PD inferior a 2.
- 15 11. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que que la dispersión de pigmento es una tinta de inyección.
- 20 12. La dispersión de pigmento de la reivindicación 11, en la que la tinta de inyección es una tinta de inyección curable.
- 25 13. Un método para la preparación de una dispersión de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprenda la etapa de preparación del dispersante polimérico por copolimerización de un monómero que ya contenga el grupo cromóforo lateral.
14. Un método para la preparación de una dispersión de pigmento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprenda la etapa de preparación del dispersante polimérico por modificación post-polimerización con un cromóforo.
15. El método de la reivindicación 14, en el que la modificación posterior a la polimerización es una reacción de esterificación.