

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 556**

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: **06777438 .0**
96 Fecha de presentación: **23.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1904584**
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 05106457
01.09.2005 US 713599 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS NV
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

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

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 384 556 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 el pigmento 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

30

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.

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.

40

Los dispersantes basados en copolímeros de injerto contienen una cadena principal polimérica con cadenas laterales unidas a la cadena principal.

45

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.

50

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

55

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 hidroxil alquilo.

60

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

5 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.

10 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.

15 El documento **US 2004194665** (BASF) describe dispersiones de pigmento que contienen, como dispersante polimérico, un derivado de perileno sustituido en el que el sustituyente tiene un efecto de estabilización estérica y/o estabilización electrostática. Los derivados de perileno se utilizan para dispersar pigmentos que tienen una estructura química muy diferente tales como pigmentos de quinacridona.

20 El documento **WO 2005056692** (SUN CHEMICAL) describe dispersiones de colorante muy concentradas que contienen : (a) al menos aproximadamente 45% en peso de un pigmento y (b) un dispersante de color polimérico que tiene la estructura A-(B-X)_n, en la que A es un cromóforo orgánico, B es un grupo funcional unido de manera covalente, X es un hidrocarbano polimérico C₅₀-C₂₀₀ lineal o ramificado y unido de manera covalente y n es un número entero del 1 al 4. El grupo cromóforo A es presente en el dispersante polimérico o como grupo terminal o en la cadena principal del polímero. Los dispersantes poliméricos se utilizan para dispersar pigmentos que tienen una estructura química que es muy diferente de la del grupo cromóforo A.

30 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. Los pigmentos de quinacridona son muy adecuados para fabricar tintas de inyección magenta, aunque la estabilidad sigue siendo problemática.

35 Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar tintas de inyección magenta pigmentadas estables basadas en pigmentos de quinacridona usando un dispersante polimérico obtenido mediante síntesis simple.

OBJETOS DE LA INVENCION

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar tintas de impresión por inyección magenta usando un dispersante polimérico que puede obtenerse mediante síntesis sencilla.

45 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de impresión por inyección magenta basadas en pigmentos de quinacridona que presentan una estabilidad de dispersión elevada.

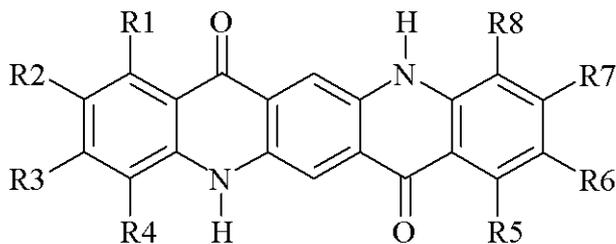
Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de impresión por inyección que generen imágenes de gran calidad y con una densidad óptica elevada.

50 Otros objetos adicionales de la invención se harán evidentes de la siguiente descripción.

RESUMEN DE LA INVENCION

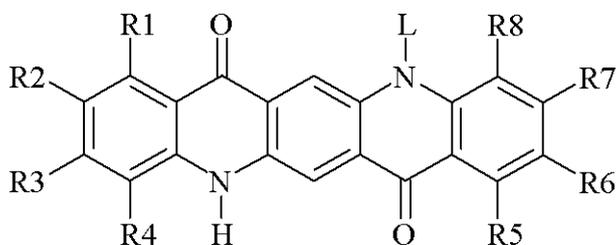
55 Sorprendentemente se ha descubierto que las tintas de impresión por inyección magenta basadas en pigmentos de quinacridona con una densidad óptica elevada y una estabilidad elevada se obtuvieron usando un dispersante polimérico de color que comprende grupos cromóforos pendientes que presentan una similitud estructural con el pigmento de quinacridona sobre una cadena principal homopolimérico.

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento que contiene un pigmento de color que corresponde a la Fórmula (I)



Fórmula (I)

- 5 en la que
 R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un
 átomo de halógeno, y
 un dispersante polimérico que contiene al menos un grupo cromóforo pendiente que, a través de un grupo de enlace,
 se une de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico, donde dicho al menos un
 grupo cromóforo pendiente es un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral con respecto a la cadena
 10 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,
 y dicho al menos un grupo cromóforo pendiente corresponde a la Fórmula (II)



Fórmula (II)

- 15 en la que
 L representa un grupo de enlace formando un enlace covalente con la cadena principal polimérica, y
 R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un
 20 átomo de halógeno.

También se han alcanzado los objetos de la presente invención utilizando un método para preparar una dispersión
 de pigmento tal como se define en la reivindicación 11.

25 Descripción de la presente invención

Definiciones

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

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.

35 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 en este medio.

40 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.

- 5 El término "grupo cromóforo pendiente", 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.
- El Término "C.I." se utiliza en la presente aplicación como una abreviatura de *Colour Index* (Índice de Color).
- 10 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.
- 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.
- 15 El término "PD" se utiliza en la presente aplicación como una abreviatura de polidispersidad de un polímero.
- 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.
- 20 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.
- 25 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.
- 30 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}).
- 35 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.
- 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.
- 40 El término "grupo acilo" hace referencia a los grupos $-(C=O)$ -arilo y $-(C=O)$ -alquilo.
- 45 El término "grupo alifático" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos saturados.
- El término "grupo alifático insaturado" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos que contienen al menos un doble o triple enlace.
- 50 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.
- 55 El término "grupo hidrocarburo alicíclico" hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono cíclicos que no forman un grupo aromático, por ejemplo de ciclohexano.
- 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.
- 60 El término "grupo heterocíclico" hace referencia a un grupo hidrocarburo 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.

Tinta de impresión por 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.

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.

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.

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.

La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es preferiblemente inferior a 100 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30 mPa.s y lo más preferiblemente inferior a 15 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y a una temperatura de entre 20 y 110 °C.

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.

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 típicamente inicia la reacción de polimerización. La tinta de inyección pigmentada curable puede incluir un catalizador denominado iniciador utilizado para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar 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.

Dispersantes poliméricos

El dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención contiene uno o más grupos cromóforos pendientes 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 preferiblemente una cadena principal de polimerización con un grado de polimerización GP de entre 5 y 1000, más preferiblemente de entre 10 y 500 y lo más preferiblemente de entre 10 y 100.

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30000, más preferiblemente de entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

La cantidad de dispersante polimérico en la tinta de inyección pigmentada debe ser preferiblemente de entre el 5 y el 600% en peso, más preferiblemente de entre el 10 y el 100% en peso con respecto al peso total del pigmento.

Cadenas principales poliméricas

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.

En una realización preferida, la cadena principal polimérica del dispersante polimérico empleada en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es un homopolímero.

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 pendiente que presente una similitud con el pigmento garantiza una afinidad adecuada entre el

dispersante polimérico y la superficie del pigmento.

En caso de tintas de inyección acuosas, el homopolímero es preferiblemente un polímero de monómeros de ácido (met)acrílico o de macromonómeros tales como (met)acrilatos de mPEG. En caso de tintas de inyección basadas en disolvente, el homopolímero es preferiblemente un polímero de (met)acrilatos de alquilo o de (met)acrilatos alquilo-funcional y macromonómeros tales como (met)acrilatos de poliéster.

En una realización, el dispersante polimérico puede prepararse mediante la copolimerización con un monómero que contiene un grupo cromóforo. Se observó que los monómeros basados en pigmento que contienen un grupo cromóforo fueron estables en presencia de radicales. Este método de polimerización ofrece la ventaja de un diseño bien controlado de dispersantes poliméricos para una amplia variedad de medios de dispersión. Las técnicas clásicas de polimerización por radicales libres (FRP) para la preparación de copolímeros estadísticos en una polimerización con un solo reactor y ATRP para la preparación de polímeros de bloque permitieron preparar el dispersante polimérico. Utilizando este método de preparación, la cadena principal polimérica puede ser también un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, un copolímero 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 hidrófobos 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. En copolímeros de injerto, el uso de cadenas injertadas de metoxipoli(etilenglicol) (MPEG) ha resultado muy ventajoso en tintas de inyección acuosas. Con respecto a las tintas de inyección basadas en disolventes, el uso de cadenas injertadas de poliéster resultó muy ventajoso. Un macromonómero MPEG preferido es BISOMER™ MPEG 350MA (metacrilato de metoxipoli(etilenglicol)) de LAPORTE INDUSTRIES LTD.

Las cadenas injertadas preferidas de poliéster en tintas de inyección no acuosas derivan de δ -valerolactona, δ -caprolactona y/o ϵ -caprolactona C₁ a C₄ sustituida con alquilo. 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 macromonómero, 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.

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 2 o 3 especies monoméricas.

Los monómeros y/u oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada 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.

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, sustituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol) 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; 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

El grupo cromóforo pendiente 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 silicón, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

El grupo de enlace consiste en todos los átomos entre la cadena principal polimérica y el primer átomo del grupo aromático a través del cual el grupo cromóforo pendiente se enlaza a la cadena principal polimérica.

5 El grupo de enlace tiene preferiblemente un peso molecular inferior al peso molecular del grupo cromóforo pendiente, más preferiblemente inferior al 80% del peso molecular del grupo cromóforo pendiente y lo más preferiblemente inferior al 50% del peso molecular del grupo cromóforo pendiente.

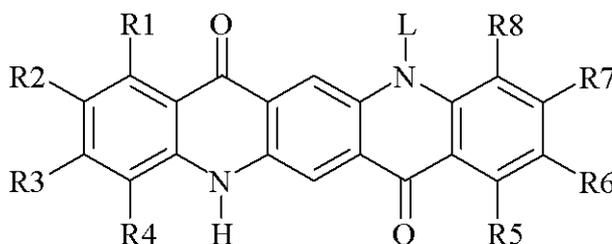
10 En una realización, el grupo lateral es el resultado de la modificación de un (co)polímero con un cromóforo que tiene un grupo reactivo. Los grupos reactivos adecuados sobre el cromóforo incluyen grupos tiol, grupos amino primarios o secundarios, grupos ácido carboxílico o sus sales, grupos hidróxilo, grupos isocianato 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.

15 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.

20 Grupos cromóforos pendientes

El grupo cromóforo pendiente del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención presenta una similitud con el pigmento de color de la tinta de inyección pigmentada. Preferiblemente, el grupo cromóforo pendiente tiene un peso molecular inferior al 93% con respecto al peso molecular del pigmento de color.

25 El grupo cromóforo pendiente del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención puede representarse con la siguiente Fórmula (II):



30 Fórmula (II)

en la que

L representa un grupo de enlace formando un enlace covalente con la cadena principal polimérica, y R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

Preferiblemente, no más de 45% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención contienen un grupo cromóforo pendiente.

40 Preferiblemente, al menos 2% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención contienen un grupo cromóforo pendiente.

Preferiblemente, una cantidad de 5% a 30% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención contiene un grupo cromóforo pendiente.

Más preferiblemente, una cantidad de 10% a 30% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención contiene un grupo cromóforo pendiente.

50 El grupo cromóforo pendiente está presente preferiblemente en un intervalo del 1 al 30%, más preferiblemente del 5 al 20% con respecto a 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 pendientes, 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 pendientes. Este copolímero de bloque bien definido tiene preferiblemente al menos un bloque que no contiene grupos cromóforos pendientes.

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

Síntesis

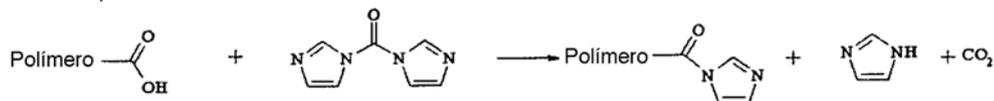
El proceso de polimerización puede ser una polimerización por condensación, en la cual el crecimiento de la cadena viene acompañado de la eliminación de pequeñas moléculas como agua o metanol, o una polimerización por adición, en la cual el polímero se forma sin pérdida de otros materiales. Se puede 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 por 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).

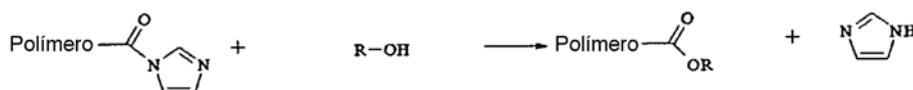
En una realización, el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se prepara mediante una modificación posterior a la polimerización con un cromóforo. El cromóforo se enlaza de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico. 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'-carbonyldiimidazol (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



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.

Monómeros con un grupo cromóforo

El 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:

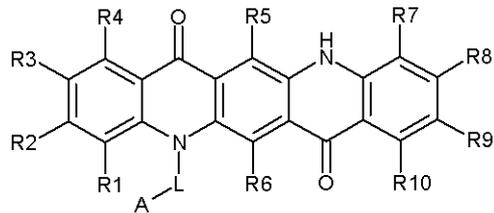
A-L-B

en la que

- 5 A representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado,
 L representa un grupo de enlace divalente, y
 B representa un grupo funcional quinacridona sustituido o no sustituido.

10 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.

Un monómero adecuado con un grupo funcional quinacridona sustituido o no sustituido puede representarse mediante la Fórmula (GEN-I):



15

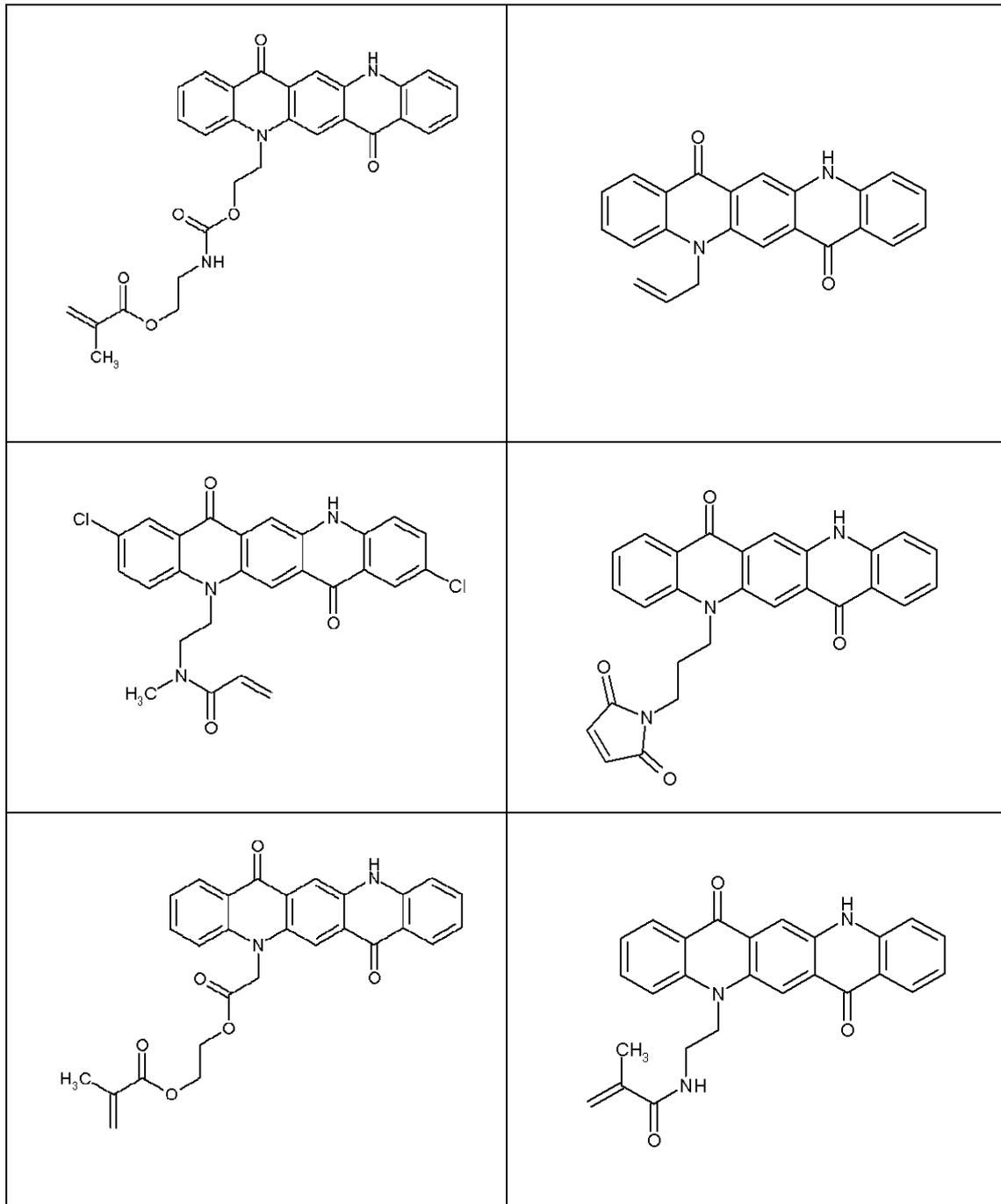
Fórmula (GEN-I)

en la que

- 20 L representa un grupo de enlace divalente,
 A representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado, y
 R1 a R10 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

25 Entre los monómeros adecuados según la Fórmula (GEN-I) se incluyen los monómeros enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1



Pigmentos de color

5 El 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.

Entre los pigmentos de color particularmente preferidos se incluyen los pigmentos C.I. Pigment Red 122, 192, 202, 207 y 209.

10 Un pigmento de color particularmente preferido es C.I. Pigment Violet 19.

Las partículas de pigmento en la tinta de inyección pigmentada 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.

15

El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio de partícula de pigmento debe ser preferiblemente de entre 0,005 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm y lo más preferiblemente 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 de entre el 0,1 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

10 Medios de dispersión

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 uno o más disolventes orgánicos.

15 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.

20 Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos mayores, carbitoles, cellosolves 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.

30 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, sustituidos 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; 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.

45 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.

50 Para las tintas de inyección basadas en aceite, 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.

55 Tensioactivos

60 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.

65 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, dodecibenceno 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 óxido 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.).

5

Biocidas

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

10

Los biocidas preferidos son Bronidox™, de HENKEL, y Proxel™ GXL, de AVECIA.

15

Debe añadirse, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente 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, NEt_3 , NH_3 , HCl, HNO_3 , H_2SO_4 y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son NaOH y H_2SO_4 .

20

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 etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos; 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 se añade a la composición de la tinta de inyección en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 40% en peso de la composición, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso de la composición y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso de la composición.

25

30

Preparación de una tinta de inyección pigmentada

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.

35

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolutor y una mezcladora universal Dalton. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados 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.

40

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 bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

45

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

50

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

55

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.

60

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

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido tal como agua. Para tintas de inyección, el pigmento suele

65

estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

5 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.

10 Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan 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 de los medios de molienda preferiblemente por filtración.

15 En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

20 Factor de separación espectral

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 absorción máxima A_{max} , la forma del espectro de absorción y el valor de absorción a A_{max}) como las propiedades relacionadas con la calidad y la estabilidad de dispersión.

25 La medición de la absorción 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 absorción aumentada a longitudes de onda superiores a las del pico de absorción 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.

30 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 aplicada por chorro sobre un sustrato y comparando la absorción máxima con la absorción a una longitud de onda mayor de referencia A_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la proporción de la absorción máxima A_{max} sobre la absorción A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

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

35 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 son complementarios 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.

EJEMPLOS

50 Materiales

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

55 Se obtuvo VERSICOL E5 de ALLIED COLLOIDS MANUFACTURING CO LTD como una solución al 25% en peso de pAA en agua. Se liofilizó esta solución para obtener el polvo seco de ácido poliacrílico, que fue usado a continuación para las reacciones de modificación
 Proxel™ Ultra 5, disponible a través de AVECIA.
 60 Surfynol™ 104H, disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.
 Glicerol, disponible a través de ACROS.

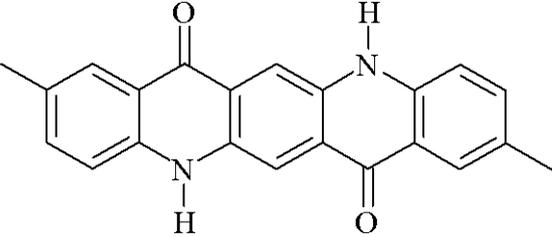
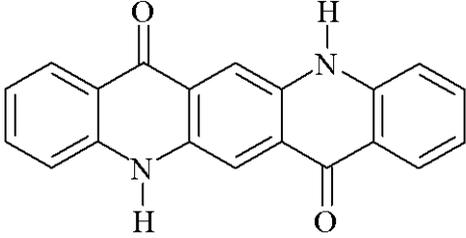
1,2-propanodiol, disponible a través de CALDIC CHEMIE NV.

PR122 es la abreviatura para C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó Ink jet magenta E02VP2621 de CLARIANT.

PV19 es la abreviatura para C.I. Pigment Violet 19, para el cual se usó Hostaperm™ Red E5B02 de CLARIANT.

5 La estructura química de los pigmentos de color usados está indicada en la Tabla 2.

Tabla 2

PR122	
PV19	

10 Métodos de medición

1. Medición del SSF

15 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):

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

25 La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó 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 3. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se
30 seleccionó agua como blanco.

Tabla 3

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm

Anchura de la abertura	2,0 nm
Intervalo de barrido	1,0 nm
Velocidad de barrido	rápida (1.165 nm/min)
Detector	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.

5 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.

10 3. Análisis polimérico

A menos que se indique lo contrario, todos los polímeros fueron caracterizados con cromatografía de permeación en 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 CDCl₃ o DMSO-d₆ o acetonitrilo-d₃ o D₂O (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 ¹³C-RMN, se disolvieron ± 200 mg de polímero en 0,8 ml de CDCl₃ o DMSO-d₆ o acetonitrilo-d₃ o D₂O (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un Varian Gemini2000 de 300 MHz equipado con una sonda SW.

Se determinaron los valores de Mn, Mw y polidispersidad (PD) usando cromatografía de permeación en gel. Para polímeros solubles en disolventes orgánicos, se usaron columnas del tipo "B PL-mixed" (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.

35 Cálculo:

$$(0,45 \times M_{\text{MAA}}) + (0,55 \times M_{\text{EHA}}) = 140,09$$

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

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

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

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

45 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 4 mW HeNe sobre una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. El analizador del tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible a través de 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 6 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.

55 5. Cálculo del porcentaje de MW

El porcentaje de MW se calcula como la relación del peso molecular del grupo cromóforo pendiente con respecto al

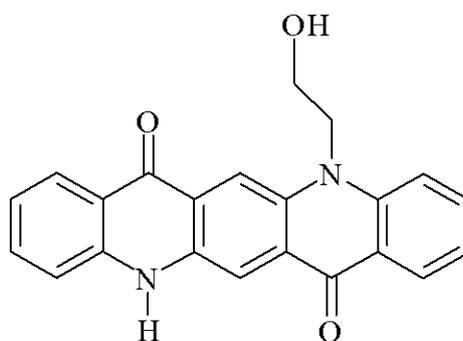
peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustra que las tintas de inyección magenta estables pueden prepararse usando un dispersante polimérico que contiene un grupo cromóforo pendiente. La cadena principal polimérica del dispersante es un homopolímero conocido para su capacidad de dispersión deficiente.

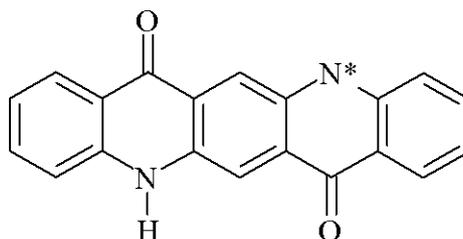
Dispersante polimérico DISP-2

10 Se preparó el dispersante polimérico DISP-2 modificando VERSICOL E5 (DISP-1) por esterificación con el cromóforo MAG-1.



MAG-1

15 El grupo cromóforo pendiente resultante PM-1 se unió mediante N* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace de éster.

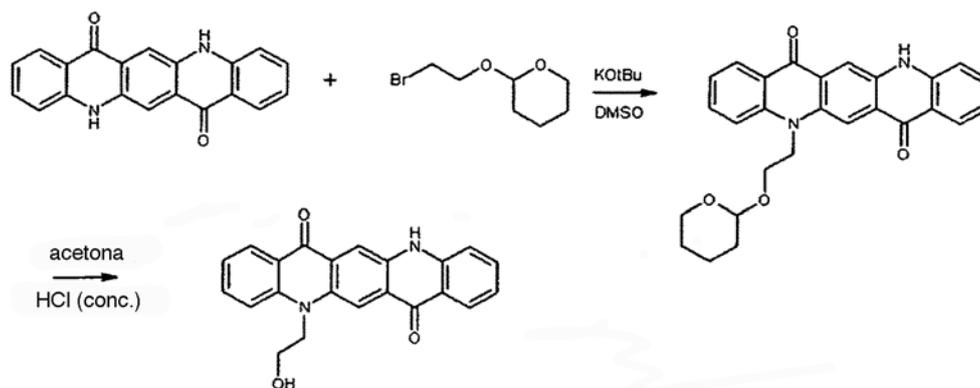


PM-1

20 Cromóforo MAG-1

25 Se suspendieron 25 g (80 mmol) de PV19 en 200 ml de DMSO. Se añadieron 17,9 g (160 mmol) de K₂OtBu y la suspensión se calentó a una temperatura de 70°C. Se añadieron 21,64 g (104 mmol) de 2-(2-bromoetoxi)-tetrahydro-2H-pirano y se dejó reaccionar durante 3 horas a 70°C. Se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente y luego se añadieron 300 ml de agua. Se aisló el producto intermedio crudo por filtración, se lavó con agua y se secó. Se suspendió el producto intermedio crudo en 500 ml de acetona. Se añadieron 8,0 ml de HCl (conc.) y se dejó reaccionar durante 1 hora a temperatura ambiente. Se aisló N-hidroxietil-quinacridona por filtración, se lavó con acetona, se resuspendió en acetona, se aisló de nuevo por filtración y se secó. El producto crudo se utilizó para modificar el polímero sin más purificación. Rendimiento : 92 %.

Esquema de síntesis de MAG-1:



Síntesis del dispersante polimérico DISP-2

- 5 Se llevó a cabo la reacción en un matraz de fondo redondo y con tres cuellos equipado con un agitador, un refrigerador y un contador de burbujas en la parte superior. Se introdujeron 2 g del homopolímero de ácido poliacrílico (VERSICOL E5 en forma de polvo) en el matraz y se disolvieron en 40 ml de dimetilacetamida anhidra (DMA). Se hizo circular un ligero flujo de nitrógeno a través del matraz. Después de disolverse el VERSICOL E5, se añadieron 2,24 g de 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) y se observó desprendimiento de CO₂. Se volvió a agitar la
- 10 reacción a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadieron 1,97 g del cromóforo MAG-1 en combinación con 84,5 mg del catalizador dimetilaminopiridina (DMAP). Se agitó la mezcla heterogénea y se calentó a 80°C durante 20 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se trató por adición lenta de 10 ml de una solución al 2% v/v de ácido acético/agua.
- 15 Se alcalinizó la mezcla heterogénea obtenida a pH 10 con NaOH y se filtró para eliminar el resto de precipitados. Se dializó la solución en agua (Membrana de Diálisis de Celulosa Regenerada con un valor de MWCO de 1.000 Dalton - SPECTRA/POR™ 6) durante dos días y se filtraron de nuevo los precipitados que aparecieron. Se liofilizó la solución obtenida para obtener un polvo rojizo esponjoso. Rendimiento de DISP-2 : 4,8 g.
- 20 Resultados analíticos de DISP-2 : GPC : Mn = 2698, Mw = 24.843, PD = 9,21 (GPC acuosa, calibrada frente a patrones de PAA).

Aunque la modificación deseada ha tenido lugar efectivamente, el grado de sustitución de DISP-11 con el cromóforo MAG-1 no pudo determinarse mediante NMR

25 Preparación de la tinta de inyección

Se prepararon las tintas de inyección magenta del mismo modo para obtener una composición como se describe en la Tabla 4, excepto por la utilización de diferentes dispersantes

30

Tabla 4

Componente	% en peso
PR122	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

- 35 Se preparó una composición 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 cargado 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 trituración 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. Bajo agitación, 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. Se agitó la mezcla 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 μm (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 prepararon la tinta de inyección comparativa COMP-1 y la tinta de inyección de la invención INV-1 que figuran en la Tabla 5.

Tabla 5

Tinta de inyección	Dispersante polimérico	Grupo cromóforo	Pigmento de color
COMP-1	DISP-1	Ninguno	PR122
COMP-2	DISP-1	Ninguno	PV19
INV-1	DISP-2	PM-1	PR122
INV-2	DISP-2	PM-1	PV19

Resultados y evaluación

Se determinó el factor de separación espectral (SSF) para cada muestra directamente tras su preparación. No pudo determinarse el grado de sustitución con el cromóforo MAG-1 a causa de la solubilidad deficiente. En la Tabla 5 se incluyen los resultados, junto con los valores calculados de Mw en %.

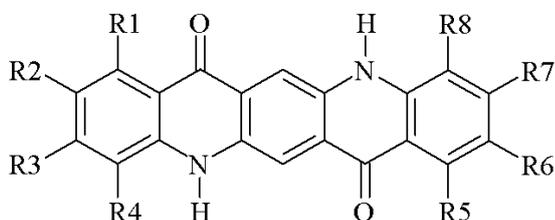
Tabla 6

Tinta de inyección	% de monómeros con grupo cromóforo	SSF	SSF 1 semana a 80°C
COMP-1	0	2	2
COMP-2	0	2	1
INV-1	20 (teóricamente)	53	45
INV-2	20 (teóricamente)	90	78

De la Tabla 6 se desprende claramente que, aunque se utilizó un homopolímero como la cadena principal polimérica para el dispersante, los pigmentos se dispersaron mostrando una calidad de dispersión alta y una alta estabilidad de dispersión en las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención INV-1 y INV-2. Los valores SSF de las tintas de inyección magenta de la presente invención INV-1 y INV-2 fueron superiores a 30 y, por lo tanto, dichas tintas pueden utilizarse para componer conjuntos de tintas de inyección que ofrecen una amplia gama de colores.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de pigmento que contiene un pigmento de color que corresponde a la Fórmula (I)



5

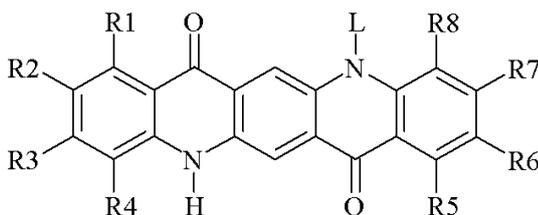
Fórmula (I)

en la que

- R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno, y un dispersante polimérico que contiene al menos un grupo cromóforo pendiente que, a través de un grupo de enlace, se une de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico, donde dicho al menos un grupo cromóforo pendiente es 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, y dicho al menos un grupo cromóforo pendiente corresponde a la Fórmula (II)

10

15



Fórmula (II)

20

en la que

L representa un grupo de enlace formando un enlace covalente con la cadena principal polimérica, y R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

25

30

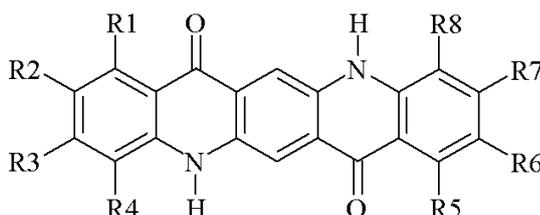
35

40

2. La dispersión de pigmento de la reivindicación 1, en la que la cadena principal polimérica es un homopolímero que comprende monómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido (met)acrílico, (met)acrilato de MPEG, metacrilato de alquilo, metacrilato de alquilo sustituido y metacrilato de poliéster.
3. La dispersión de pigmento de la reivindicación 1 o 2, en la que el grupo cromóforo tiene un peso molecular inferior al 93% del peso molecular del pigmento de color.
4. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el grupo de enlace L contiene al menos un átomo seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre.
5. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el pigmento de color se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 207 y C.I. Pigment Red 209, C.I. Pigment Violet 19 y cristales mixtos de los mismos.
6. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30.000.

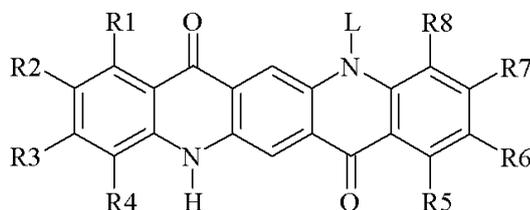
40

7. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la dispersión de pigmento es una tinta de impresión por inyección.
- 5 8. La dispersión de pigmento de la reivindicación 7, en la que la tinta de inyección es una tinta de impresión por inyección curable.
9. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el dispersante polimérico contiene al menos dos grupos cromóforos que se ubican muy cerca los unos de los otros sobre la cadena principal polimérica dentro de menos de 50 unidades monoméricas.
- 10 10. La dispersión de pigmento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el dispersante polimérico contiene al menos tres grupos cromóforos que se ubican muy cerca los unos de los otros sobre la cadena principal polimérica dentro de menos de 50 unidades monoméricas.
- 15 11. El método para preparar una dispersión de pigmento que contiene un pigmento de color que corresponde a la Fórmula (I)



Fórmula (I)

- 20 en la que
 R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno, y
 un dispersante polimérico que contiene al menos un grupo cromóforo pendiente que, a través de un grupo de enlace, se une de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico, donde dicho al
 25 menos un grupo cromóforo pendiente es 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,
 y dicho al menos un grupo cromóforo pendiente corresponde a la Fórmula (II)



Fórmula (II)

- 35 en la que
 L representa un grupo de enlace formando un enlace covalente con la cadena principal polimérica, y
 R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno,
 caracterizado por el hecho de que el método comprende la etapa que consiste en preparar el dispersante polimérico mediante la copolimerización de un monómero que ya contiene el grupo cromóforo pendiente.
- 40 12. El método para preparar la dispersión de pigmento de la reivindicación 11, en el que el monómero que ya contiene el grupo cromóforo corresponde a la fórmula general :

A-L-B

en la que

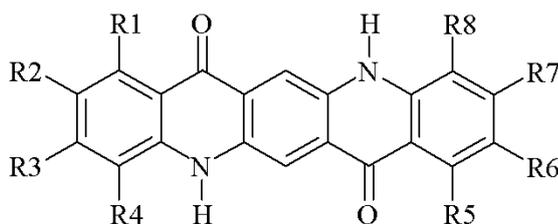
A representa un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado,

L representa un grupo de enlace divalente, y

B representa un grupo funcional quinacridona sustituido o no sustituido.

13. El método para preparar la dispersión de pigmento de la reivindicación 12, el el que el grupo polimerizable etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en un estireno, un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, una maleimida, un éster vinílico y un éter vinílico.

14. El método para preparar una dispersión de pigmento que comprende un pigmento de color que corresponde a la Fórmula (I)



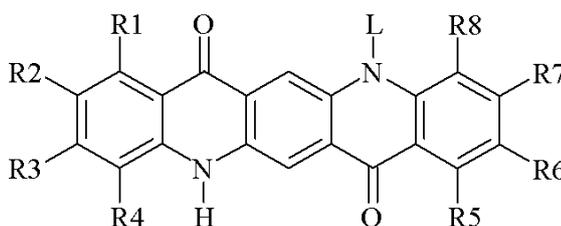
Fórmula (I)

en la que

R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno, y

un dispersante polimérico que contiene al menos un grupo cromóforo pendiente que, a través de un grupo de enlace, se une de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico, donde dicho al menos un grupo cromóforo pendiente es 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,

y dicho al menos un grupo cromóforo pendiente corresponde a la Fórmula (II)



Fórmula (II)

en la que

L representa un grupo de enlace formando un enlace covalente con la cadena principal polimérica, y

R1 a R8 se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno,

caracterizado por el hecho de que el método comprende la etapa que consiste en preparar el dispersante polimérico mediante una modificación posterior a la polimerización con un cromóforo.

15. El método para preparar la dispersión de pigmento de la reivindicación 14, el el que la modificación posterior a la polimerización es una reacción de esterificación.