

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 754**

51 Int. Cl.:

C09B 29/33 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09174941 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2316885**

54 Título: **Dispersiones de pigmento no acuosas usando sinergistas de dispersión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2013

73 Titular/es:

**AGFA-GEVAERT (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

DEROOVER, GEERT

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 397 754 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 no acuosas usando sinergistas de dispersión

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención hace referencia a dispersiones pigmentadas y tintas de inyección que comprenden pigmentos de color estabilizados con dispersantes poliméricos en un medio no acuoso usando sinergistas de dispersión.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un dispersante es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas pigmentarias en un medio de dispersión y que reduce sustancialmente la energía de dispersión necesaria. Las partículas pigmentarias dispersadas pueden tender a reaglomerarse tras la operación de dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. La utilización de dispersantes contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas pigmentarias.

El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se usa 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 pigmentarias para garantizar un paso fluido de las partículas pigmentarias a través de las boquillas de un cabezal de impresión, que apenas suelen tener unos cuantos micrómetros de diámetro. Además, en los períodos de espera de la impresora, debe evitarse la aglomeración de las partículas pigmentarias y la obstrucción de las boquillas de la impresora asociada con ella.

Los dispersantes poliméricos contienen típicamente 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 que son compatibles con el medio de dispersión y, al hacerlo, estabilizan las partículas pigmentarias en el medio de dispersión. Los dispersantes poliméricos típicos son basados en copolímeros de injerto y copolímeros de bloque.

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

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

Estos problemas han llevado a diseñar dispersantes poliméricos muy específicos en los que los grupos de anclaje son derivados de pigmentos. Por ejemplo, el documento **WO 2007/006635** (AGFA GRAPHICS) describe dispersiones de pigmento que comprenden un pigmento de color 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 y que tiene un peso molecular inferior al 90% del peso molecular del pigmento de color. Una desventaja es que el grupo cromóforo pendiente debe mostrar una cierta similitud con la fórmula química del pigmento con el fin de obtener una dispersión eficaz, lo que, por lo tanto, se traduce en diferentes dispersantes poliméricos para los diferentes pigmentos usados en un conjunto de tintas que comprende una tinta amarilla, una tinta magenta y una tinta cian.

Otra estrategia para la dispersión de pigmentos con superficies no polares en medios de dispersión no acuosos es cambiar la superficie por una superficie más polar añadiendo compuestos denominados sinergistas de dispersión. Un sinergista de dispersión es un compuesto que fomenta la adsorción del dispersante polimérico en la superficie del pigmento. Para ser eficaz, el sinergista debe mostrar una cierta similitud con el pigmento. Algunos ejemplos de estos sinergistas de dispersión se enumeran, por ejemplo, en los documentos **WO 2007/060254** (AGFA GRAPHICS), **EP 1790697 A** (AGFA GRAPHICS) y **EP 1790698 A** (AGFA GRAPHICS).

En el documento **EP 1790696** (AGFA GRAPHICS) se describe una dispersión de pigmento no acuosa que contiene un pigmento de color, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión, caracterizado por el hecho de que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión que contiene al menos un anión carboxilato es inferior al peso molecular del pigmento de color y que la parte aniónica del sinergista de dispersión tiene un coeficiente de similitud SIM de al menos 0,5.

En el documento **EP 1857510 A** (AGFA GRAPHICS) se describe una tinta de impresión no acuosa que comprende un pigmento y una mezcla de al menos dos polialquilenglicol dialquileteres y el uso de sinergistas de dispersión en [0125].

En el documento **EP 1715007 A** (DAINICHISEIKA) se describe un dispersante de pigmento específico que comprende al menos un grupo sulfónico para diferentes tipos de pigmentos en una composición de color.

5 Sin embargo, ambas estrategias aumentan considerablemente el coste de la composición de dispersiones de pigmento no acuosas para uso en conjuntos de tintas de inyección, ya que cada dispersión de pigmento requiere grupos de anclaje sobre el dispersante polimérico o sinergistas de dispersión que se parecen químicamente a los pigmentos.

10 Para una calidad de imagen consistente, las tintas de inyección requieren una estabilidad de dispersión que permita soportar altas temperaturas (por encima de 60 °C) durante el transporte de la tinta hasta los usuarios, realizar una eyección de tintas a temperaturas elevadas y tolerar cambios en el medio de dispersión de la tinta de inyección durante su utilización, como por ejemplo la evaporación del disolvente y el aumento de concentraciones de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

15 Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar dispersiones de pigmento no acuosas económicas, especialmente tintas de inyección pigmentadas, que presentan una alta calidad y estabilidad de dispersión utilizando el mismo dispersante polimérico en todas las tintas de un conjunto de tintas.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, se ha descubierto, sorprendentemente, que se obtuvieron dispersiones de pigmento no acuosas, particularmente tintas de inyección no acuosas, con alta calidad y estabilidad de dispersión mediante una combinación de un pigmento de naftol AS específico, un pigmento de dicetopirrololpirrol o un pigmento de quinacridona utilizando un sinergista de dispersión monoazoico amarillo específico, tal y como se define en la Reivindicación 1. El color amarillo del sinergista de dispersión no tuvo un efecto negativo sobre el color de la dispersión de pigmento magenta. Pudieron realizarse conjuntos de tintas de inyección CMYK utilizando el mismo sinergista de dispersión amarillo y el mismo dispersante polimérico en las tintas de inyección amarilla y magenta.

30 Otro objeto de la presente invención es producir imágenes de alta calidad de imagen utilizando dispersiones de pigmento no acuosas, particularmente tintas de inyección no acuosas.

Otros aspectos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la presente invención.

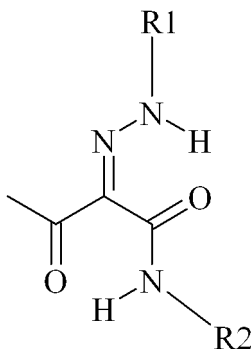
35 Definiciones

El término "C.I." se utiliza en la presente solicitud como una abreviatura de *Colour Index* (Índice de Color).

40 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.

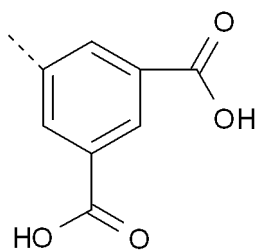
45 Dispersiones de pigmento y tintas de inyección no acuosas

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención incluye un medio de dispersión no acuoso, un dispersante polimérico, un pigmento y un sinergista de dispersión, en la que el sinergista de dispersión corresponde a la Fórmula (I):

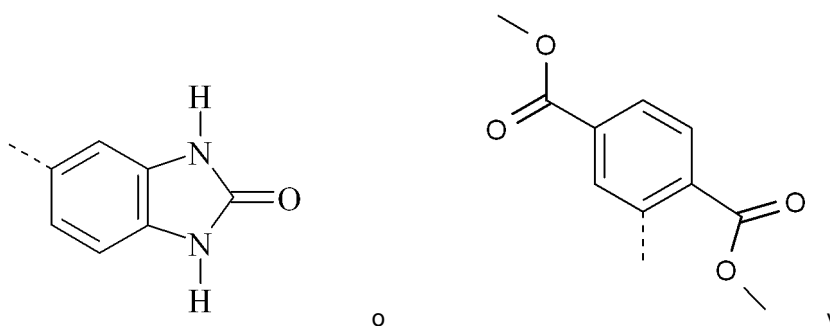


50 Fórmula (I),

en la que uno de los elementos R1 y R2 se representa por el grupo :



y el otro elemento de R1 y R2 se representa por el grupo :



5

10

en la que el pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en los pigmentos de naftol AS C.I. Pigment Red 170 y 210, pigmentos de dicetopirrolpirrol, quinacridona no sustituida, pigmentos de quinacridona dimetil-sustituida, pigmentos de quinacridona dicloro-sustituida y cristales mixtos de al menos dos quinacridonas seleccionadas de entre el grupo que consiste en quinacridona no sustituida, quinacridonas dimetil-sustituidas y quinacridonas dicloro-sustituidas.

15

La dispersión de pigmento no acuosa puede ofrecer ventajas al utilizarse en pinturas, lacas, por ejemplo en lacas para automóviles, y tintas de impresión para aplicaciones en impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica y similares. Preferiblemente, la dispersión de pigmento no acuosa es curable por radiación ultravioleta o por un haz de electrones.

20

En una realización preferida, la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta de inyección, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta o por un haz de electrones.

25

Además, la dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención puede contener también al menos un tensioactivo con el fin de controlar la difusión homogénea de la dispersión de pigmento sobre un sustrato. En caso de una tinta de inyección pigmentada no acuosa, el tensioactivo es importante para controlar el tamaño de punto de la gota de tinta sobre un sustrato.

30

En una realización preferida, la dispersión pigmentada no acuosa es una tinta de inyección no acuosa que contiene al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta.

35

La viscosidad de una tinta de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y una temperatura de eyección de entre 10°C y 70°C .

40

Preferiblemente, la tinta de inyección no acuosa es parte de un conjunto de tintas de inyección no acuosas CMY(K). Además, el conjunto de tintas CMY(K) no acuosas puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMY(K) puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y de baja densidad para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación. Los pigmentos preferidos en una tinta cian son C.I. Pigment Blue 15:3 y 15:4. El pigmento preferido en una tinta negra es negro de carbón.

Pigmentos

45

El pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en los pigmentos de naftol AS C.I. Pigment Red 170 y 210, pigmentos de dicetopirrolpirrol, quinacridona no sustituida, pigmentos de quinacridona dimetil-sustituida, pigmentos de quinacridona dicloro-sustituida y cristales mixtos de quinacridonas, en el que todas las quinacridonas contenidas en el cristal mixto se seleccionan de entre el grupo que consiste en quinacridona no sustituida, quinacridonas dimetil-

sustituidas y quinacridonas dicloro-sustituidas.

5 En una realización preferida de la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención, el pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 209 y cristales mixtos de los mismos.

En una realización preferida de la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención, el pigmento de dicetopirrolpirrol se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Red 254 i C.I. Pigment Orange 71.

10 Preferiblemente, la cantidad de los pigmentos se encuentra entre el 0,05 % en peso y el 20 % en peso, más preferiblemente entre el 0,1 % en peso y el 10 % en peso y lo más preferiblemente entre el 1 % en peso y el 6 % en peso con respecto, en cada caso, al peso total de la dispersión de pigmento o de la tinta de inyección.

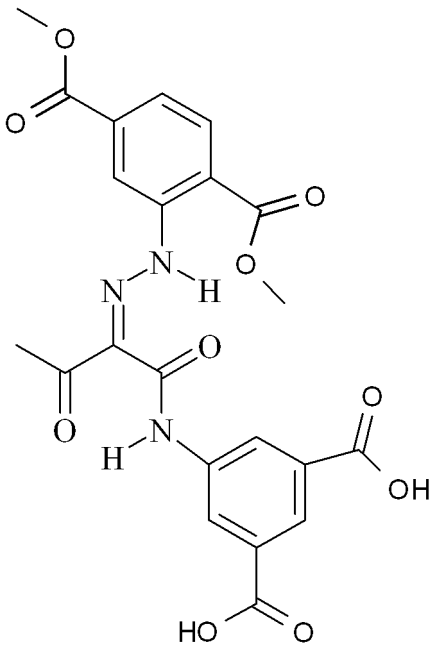
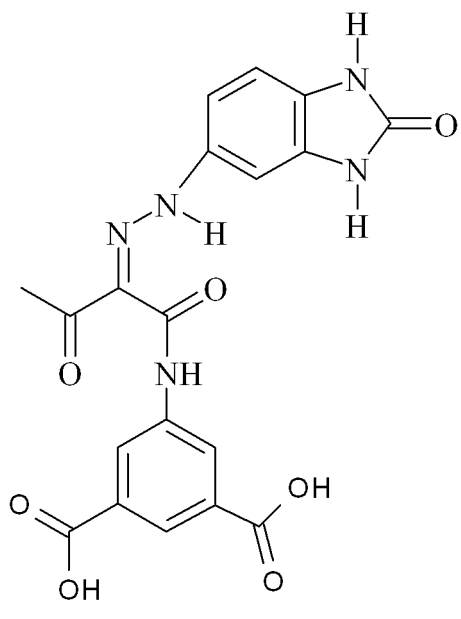
Sinergistas de dispersión

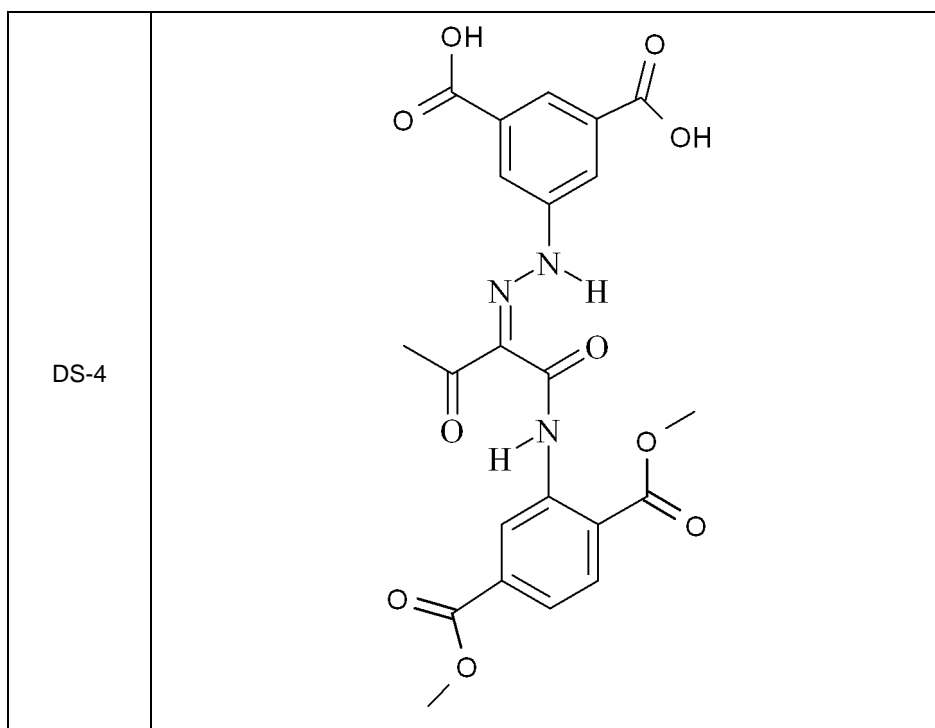
15 El documento **EP 1790697** A (AGFA GRAPHICS) describe que los sinergistas de dispersión utilizados en las dispersiones de pigmento no acuosas se conocen para dispersar pigmentos amarillos que poseen una estructura química similar. La síntesis de estos sinergistas de dispersión se describe en el documento **EP 1790697** (AGFA GRAPHICS), incorporado por lo tanto al presente documento como referencia específica.

20 Los sinergistas de dispersión adecuados para usarse en la presente invención se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

DS-1	
------	--

<p>DS-2</p>	 <p>The chemical structure of DS-2 is a complex molecule. It features a central pyrazole ring system. One nitrogen of the pyrazole is substituted with a 3,5-dimethoxyphenyl group. The other nitrogen is substituted with a 2-acetyl-5-(3,4,5-tricarboxyphenyl)amino-1H-imidazole-4-carbonyl group. The 3,4,5-tricarboxyphenyl group consists of a benzene ring with three carboxylic acid groups at the 3, 4, and 5 positions.</p>
<p>DS-3</p>	 <p>The chemical structure of DS-3 is a complex molecule. It features a central pyrazole ring system. One nitrogen of the pyrazole is substituted with a 2-acetyl-5-(3,4,5-tricarboxyphenyl)amino-1H-imidazole-4-carbonyl group. The other nitrogen is substituted with a 4-(1H-imidazol-2-yl)phenyl group. The 3,4,5-tricarboxyphenyl group consists of a benzene ring with three carboxylic acid groups at the 3, 4, and 5 positions.</p>



DS-1 y DS-2 son los sinergistas de dispersión lo más preferidos.

- 5 El sinergista debe ser adicional con respecto a la cantidad de dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

10 Medios de dispersión no acuosos

El medio de dispersión utilizado en la dispersión de pigmento de la presente invención es un líquido no acuoso. El medio de dispersión puede consistir en uno o más disolventes orgánicos, pero puede también ser un líquido curable por radiación que puede curarse por radiación ultravioleta o por un haz de electrones.

- 15 Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbítoles, 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-pentanodiona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

En los párrafos [0133] a [0146] del documento **EP 1857510 A** (AGFA GRAPHICS) se describen ejemplos adecuados de disolventes orgánicos.

- 25 Cuando la dispersión de pigmento es una dispersión de pigmento o tinta de inyección curable, es preferible sustituir totalmente el (los) disolvente(s) orgánico(s) por uno o más monómeros y/o oligómeros para obtener el 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, más preferiblemente inferior al 5% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada y lo más preferiblemente la dispersión de pigmento curable no contiene ningún disolvente orgánico.

- 30 Para las dispersiones de pigmento y 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 superiores), isoparafinas (isooctano e isoalcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina.

- 35 En los párrafos [0151] a [0164] del documento **EP 1857510 A** (AGFA GRAPHICS) se describen ejemplos adecuados de aceites.

40

Monómeros y oligómeros

Los monómeros y oligómeros utilizados en las dispersiones y tintas pigmentadas curables por radiación, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

Cualquier monómero u oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. 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. La viscosidad de las composiciones y tintas curables por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

En los párrafos [0106] a [0115] del documento **EP 1911814 A** (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica, figura una lista de los monómeros y oligómeros particularmente preferidos.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento **US 6310115** (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica. Los compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y lo más preferiblemente, el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Dispersantes poliméricos

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

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal); y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

En la sección "Dispersantes", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica, se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en peso Mw inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

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.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™, de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,

- dispersantes DISPONERTM, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYLTM, de JOHNSON POLYMER.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes SolsperseTM de NOVEON, los dispersantes EfskaTM, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes DisperbykTM, de BYK CHEMIE GMBH, Los dispersantes particularmente preferidos son SolsperseTM 32000, 35000 y 39000, de NOVEON.

El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Fotoiniciadores

En caso de una dispersión de pigmento o tinta curable por radiación, la dispersión de pigmento o tinta contiene, preferiblemente, al menos un fotoiniciador.

El fotoiniciador es preferiblemente un iniciador de radicales libres. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre.

Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres para uso en la tinta o la dispersión de pigmento de la presente invención. Un iniciador Norrish Tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish Tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de Tipo I como los de Tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

Los fotoiniciadores adecuados se describen en CRIVELLO, J.V., *et al.* VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic, 2ª edición, editado por BRADLEY, G. Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. pág. 287-294.

Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen IrgacureTM 184, IrgacureTM 500, IrgacureTM 907, IrgacureTM 369, IrgacureTM 1700, IrgacureTM 651, IrgacureTM 819, IrgacureTM 1000, IrgacureTM 1300, IrgacureTM 1870, DarocurTM 1173, DarocurTM 2959, DarocurTM 4265 y DarocurTM ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, LucirinTM TPO, disponible a través de BASF AG, EsacureTM KT046, EsacureTM KIP150, EsacureTM KT37 y EsacureTM EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-NuTM 470 y H-NuTM 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd..

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

Sin embargo, por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada del líquido curable o de la tinta curable que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, es decir, utilizar fotoiniciadores difuncionales o fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, es decir, emplear fotoiniciadores multifuncionales y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos suelen tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales

fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y fenilgloxalatos.

5 Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado de entre el grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

10 Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

15 Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable.

20 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la dispersión de pigmento o tinta curable puede contener, además, co-iniciadores. Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en 4 grupos :

(1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,

(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etylbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-ethylhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y

25 (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetyl-acrilato).

Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

30 Cuando se utilizan uno o más co-iniciadores en la dispersión de pigmento o tinta curable de la presente invención, estos co-iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, co-iniciadores de difusión con impedimento, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos.

35 Un co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona de entre el grupo que consiste en co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

40 Los co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos son los co-iniciadores polimerizables descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) en los párrafos [0088] y [0097].

45 Los co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos incluyen un co-iniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica.

50 Una cantidad preferida del co-iniciador de difusión con impedimento en la dispersión de pigmento o tinta curable es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta y lo más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta.

Inhibidores de polimerización

55 La dispersión de pigmento curable puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

60 Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd., Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 de Rahn AG; Irgastab™ UV10 y Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals, el rango Floorstab™ UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, el rango Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

65 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de

la dispersión de pigmento o tinta.

Aglutinantes

- 5 Preferiblemente, las dispersiones de pigmento no acuosas basadas en disolventes o aceites orgánicos incluyen una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente controlador de la viscosidad y también proporciona adherencia al sustrato de resina polimérica, por ejemplo a un sustrato de cloruro de polivinilo, también denominado sustrato de vinilo. El aglutinante debe tener una buena solubilidad en el disolvente o disolventes.
- 10 Ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, resinas, ésteres de resinas, resinas modificadas y resinas de resinas modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetal tales como polivinil butiral, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas de terpeno, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi,
- 15 resinas de vinilo, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de tipo celulosa tales como nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resinas de un copolímero de vinil tolueno- α -metilestireno. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica filmógena.
- 20 La cantidad de resina aglutinante en una dispersión de pigmento o tinta es preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 30% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, lo más preferiblemente del 2 al 10% en peso en base al peso total de la dispersión de pigmento o tinta.

Agentes tensioactivos

- 25 La dispersión de pigmento o tinta puede contener al menos un agente 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 y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento o tinta.
- 30 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilmecano sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquifenol, aductos de óxido de etileno
- 35 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.).
- 40 Para tintas de inyección no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxil funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.
- 45 En una tinta de inyección curable, puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo reticulable. Los monómeros polimerizables que tenga efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales,
- 50 difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

Humectantes/Penetrantes

- 55 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.
- 60 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 con respecto a la composición, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto a la composición y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso con respecto a la composición.

- 65 Preparación de dispersiones de pigmento y tintas

Las dispersiones de pigmentos pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

5 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un dissolver (aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. 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.

10 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.

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

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

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

25 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. 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 los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

30 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.

35 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.

40 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.

Factor de separación espectral

50 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.

55 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.

60 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 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.

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

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.

10 EJEMPLOS

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).

PR170 es NovopermTM Red F6RK, un pigmento C.I. Pigment Red 170, disponible a través de CLARIANT.

PR184 es PermanentTM Rubine F6B, un pigmento C.I. Pigment Red 184, disponible a través de CLARIANT.

PR210 es PermanentTM Red P FK, un pigmento C.I. Pigment Red 170, disponible a través de CLARIANT.

PR122 es ChromofineTM Magenta 6878, un pigmento C.I. Pigment Red 122, disponible a través de CLARIANT.

PV19 es Ink Jet RedTM E5B02 VP2984, un pigmento C.I. Pigment Violet 19, disponible a través de CLARIANT.

PR202 es CinquasiaTM Magenta RT235D, un pigmento C.I. Pigment Red 202, disponible a través de CLARIANT.

PR209 es HostapermTM Red EG Transparant, un pigmento C.I. Pigment Red 209, disponible a través de CLARIANT.

PR282 es IrgazinTM Magenta 2012, un pigmento C.I. Pigment Red 282, disponible a través de CIBA-GEIGY.

PV19/PR202 es CromophtalTM Jet Magenta 2BC, un cristal mixto de C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 122, disponible a través de CIBA-GEIGY.

PR254 es IrgazinTM DPP Red BTR, un pigmento C.I. Pigment Red 254, disponible a través de CIBA-GEIGY.

PO71 es CromophtalTM DPP Orange TR, un pigmento C.I. Pigment Orange 71, disponible a través de CIBA-GEIGY.

S39000 es SolsperseTM 39000, un hiperdispersante basado en un núcleo de polietilénimina injertado con poliéster de LUBRIZOL.

DEGDEE es dietiléter de dietilenglicol.

DS-1 es el sinergista de dispersión de la Fórmula DS-1 y se sintetizó de la misma manera como se describe en el documento **EP 1790697 A** (AGFA GRAPHICS) para el sinergista SYN-8 (véase Ejemplo 3).

DS-2 es el sinergista de dispersión de la Fórmula DS-2 y se sintetizó de la misma manera como se describe en el documento **EP 1790697 A** (AGFA GRAPHICS) para el sinergista SYN-29 (véase Ejemplo 3).

Métodos de medición

1. SSF

El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia depende del/de los pigmento(s) utilizado(s):

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

La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. Las tintas se diluyeron con acetato de etilo para obtener una concentración de pigmento del 0,002% en peso con respecto al peso total de la tinta. A causa de su extinción (absorbancia) más baja, se midieron pigmentos de quinacridona a un grado de dilución de 0,005% en peso con respecto al peso total de la tinta.

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 2. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

Tabla 2

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)

5 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.

2. Estabilidad de la dispersión de pigmento

10 La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el SSF antes y tras un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 80°C. Las tintas de inyección pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, tras el tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30 y una pérdida del SSF que no sea superior a 30%.

3. Tamaño de partícula medio

15 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.

20 La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 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 medio de partícula de las partículas dispersadas es inferior a 200 nm, preferiblemente entre 70 y 150 nm. Se considera que la tinta de inyección pigmentada es una dispersión de pigmento estable si el tamaño de partícula permanece inferior a 200 nm después de un tratamiento térmico de 7 días a 80°C.

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo ilustra cómo la calidad de dispersión de una selección específica de pigmentos puede mejorarse mediante el uso de un sinergista que tiene una estructura química totalmente diferente de la de los pigmentos.

Preparación y evaluación de tintas de inyección no acuosas

35 Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma manera para obtener una composición A o B tal como se describe en la Tabla 3, según se usara un sinergista de dispersión o no.

Tabla 3

% en peso del componente	Composición A	Composición B
Pigmento	5,00	4,50
Sinergista de dispersión DS	---	0,50
S39000	5,00	5,00
DEGDEE	90,00	90,00

45 Se preparó una dispersión de pigmento mezclando el pigmento, el dispersante polimérico S39000, opcionalmente el sinergista de dispersión, y el disolvente orgánico DEGDEE mediante un dissolver (aparato de dispersión a alta velocidad) y, posteriormente, tratando esta mezcla mediante un procedimiento de molino de rodillo cargado con perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 ml hasta la mitad de su volumen con perlas de molienda 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.

Las tintas de inyección comparativas COMP-11 a COMP-15 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-14 se prepararon según la Tabla 4. El tamaño de partícula medio y el factor de separación espectral SSF se determinaron para evaluar la calidad de dispersión. Los resultados se muestran también en la Tabla 4.

5

Tabla 4

Tinta	Pigmento	Sinergista	Calidad de dispersión	
			SSF	Tamaño (nm)
COMP-1	PR170	---	6	1070
COMP-2	PR184	---	8	1400
COMP-3	PR184	DS-1	30	259
COMP-4	PR184	DS-2	14	659
COMP-5	PR210	---	19	470
COMP-6	PR122	---	23	382
COMP-7	PV19	---	91	85
COMP-8	PR202	---	30	291
COMP-9	PR209	---	130	70
COMP-10	PR282	---	21	554
COMP-11	PR282	DS-1	35	247
COMP-12	PR282	DS-2	28	367
COMP-13	PV19/PR202	---	105	87
COMP-14	PR254	---	26	336
COMP-15	PO71	---	92	119
INV-1	PR170	DS-1	67	92
INV-2	PR210	DS-2	104	80
INV-4	PR122	DS-1	41	194
INV-5	PV19	DS-1	124	93
INV-6	PV19	DS-2	120	83
INV-7	PR202	DS-1	99	77
INV-8	PR202	DS-2	87	114
INV-9	PR209	DS-2	140	76
INV-10	PV19/PR202	DS-1	155	66
INV-11	PV19/PR202	DS-2	124	67
INV-12	PR254	DS-1	97	111
INV-13	PR254	DS-2	83	173
INV-14	PO71	DS-2	161	71

10 A partir de la Tabla 4, debería ser evidente que los sinergistas de dispersión son capaces de mejorar la calidad de dispersión de los pigmentos de naftol AS PR170 y PR210, pero no de otros pigmentos de naftol AS, tales como PR184. Asimismo, los sinergistas de dispersión mejoraron la calidad de dispersión de los pigmentos de quinacridona en las tintas de inyección INV-4 a INV-11. Sin embargo, aunque se obtuvo una mejor calidad de dispersión del cristal mixto PV19/PR122, no pudo realizarse una calidad de dispersión adecuada con el cristal mixto PR282 que contiene una cantidad sustancial de quinacridona de monometil. También se observa una buena calidad de dispersión para
15 los pigmentos de dicetopirrololpirrol.

Las muestras impresas de las tintas magenta, con o sin el sinergista de dispersión, no mostraron ningún diferencia

de color visible.

EJEMPLO 2

5 La estabilidad de dispersión puede mejorarse, aún cuando los pigmentos ya pueden dispersarse a una buena calidad sin sinergista de dispersión. Este se ilustra para el pigmento de naftol AS PR210, el pigmento de quinacridona PR209 y el pigmento de dicetopirrololpirrol PO71.

Preparación y evaluación de tintas de inyección no acuosas

10 Las tintas de inyección comparativas COMP-16 a COMP-118 y las tintas de inyección de la presente invención INV-15 a INV-16 se prepararon según la Tabla 5 de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Tabla 5

15

% en peso de	COMP-16	COMP-17	COMP-18	INV-15	INV-16	INV-17
PR210	5,00	---	---	4,50	---	---
PR209	---	5,00	---	---	4,50	---
PO71	---	---	5,00	---	---	4,50
DS-1	---	---	---	0,50	0,50	0,50
S39000	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
DEGDEE	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00

El tamaño de partícula medio y el factor de separación espectral SSF se determinaron para evaluar la calidad de dispersión y se volvieron a determinar estos valores tras un tratamiento térmico de 1 semana a 80°C. Los resultados se muestran también en la Tabla 6.

20

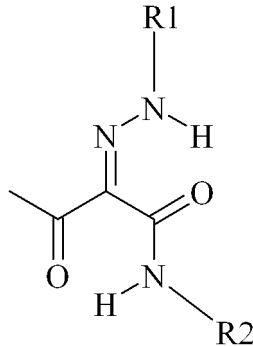
Tabla 6

Tinta de inyección	Calidad de dispersión		Estabilidad de dispersión	
	SSF	Tamaño (nm)	Pérdida del SSF en %	Tamaño (nm)
COMP-16	19	470	0 %	306
COMP-17	130	70	78 %	245
COMP-18	92	119	37 %	323
INV-15	126	72	0 %	80
INV-16	112	69	28 %	128
INV-17	133	75	2 %	75

25 A partir de la Tabla 6, debería ser evidente que el sinergista de dispersión no sólo mejora la calidad de dispersión, sino también la estabilidad de dispersión.

REIVINDICACIONES

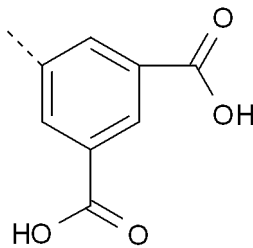
1. 5 Dispersión de pigmento no acuosa que comprende un medio de dispersión no acuoso, un dispersante polimérico, un pigmento y un sinergista de dispersión, en la que el sinergista de dispersión corresponde a la Fórmula (I) :



Fórmula (I),

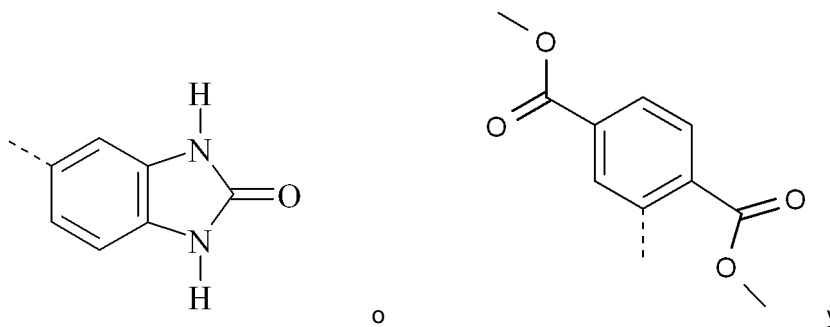
10

en la que uno de los elementos R1 y R2 se representa por el grupo :



15

y el otro elemento de R1 y R2 se representa por el grupo :



20

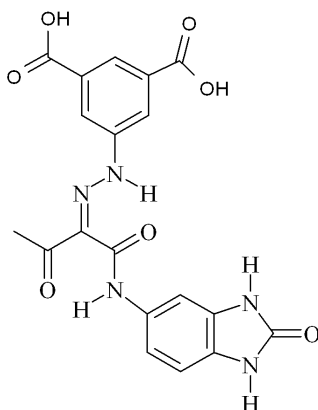
en la que el pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en los pigmentos de naftol AS C.I. Pigment Red 170 y 210, pigmentos de dicetopirrolpirrol, quinacridona no sustituida, pigmentos de quinacridona dimetil-sustituida, pigmentos de quinacridona dicloro-sustituida y cristales mixtos de quinacridonas, en la que todas las quinacridonas presentes en el cristal mixto se seleccionan de entre el grupo que consiste en quinacridona no sustituida, quinacridonas dimetil-sustituidas y quinacridonas dicloro-sustituidas.

25

2. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1, en la que el pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 209 y cristales mixtos de los mismos.

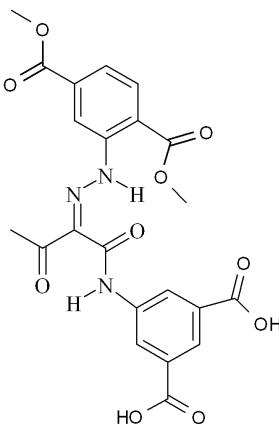
30

3. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el sinergista de dispersión se representa por :



4. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el sinergista de dispersión se representa por :

5



5. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en la que el pigmento se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Red 254 y C.I. Pigment Orange 71.

10

6. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el medio de dispersión no acuoso consiste en disolventes orgánicos.

15

7. La dispersión de pigmento no acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 es un líquido curable por radiación que puede curarse por radiación UV o por un haz de electrones.

8. Conjunto de tintas de inyección que comprende la dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

20

9. Conjunto de tintas de inyección que comprende al menos una tinta de inyección tal y como se define en la reivindicación 8.

10. Método de impresión por inyección de tinta que comprende las siguientes etapas :
 a) proporcionar una tinta de inyección tal y como se define en la reivindicación 8, y
 b) eyectar la tinta de inyección sobre un receptor de tinta.

25

11. Uso de un sinergista de dispersión tal y como se define en la reivindicación 3 ó 4 para mejorar la calidad y/o estabilidad de dispersión de un pigmento seleccionado de entre el grupo que consiste en los pigmentos de naftol AS C.I. Pigment 170 y 210, pigmentos de dicetopirrolpirrol, quinacridona no sustituida, pigmentos de quinacridona dimetil-sustituida, pigmentos de quinacridona dicloro-sustituida y cristales mixtos de al menos dos quinacridonas seleccionadas de entre el grupo que consiste en quinacridona no sustituida, quinacridonas dimetil-sustituidas y quinacridonas dicloro-sustituidas.

30