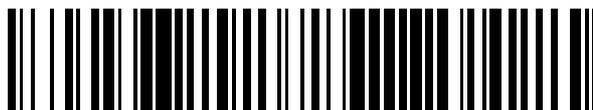


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 067**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010 E 10752568 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2475696**

54 Título: **Dispersantes poliméricos hiperramificados y dispersiones de pigmento no acuosas**

30 Prioridad:

09.09.2009 EP 09169812

10.09.2009 US 241035 P

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

27.01.2014

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)

Septestraat 27

2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

ANDRE, XAVIER y

BERNAERTS, KATRIEN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 440 067 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

Dispersantes poliméricos hiperramificados y dispersiones de pigmento no acuosas

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a dispersantes poliméricos específicos y dispersiones de pigmento y tintas de inyección no acuosas preparadas usando dichos dispersantes poliméricos específicos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

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 periodos 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. A menudo se sugiere que el sinergista debe poseer la estructura de pigmento sustituida por uno o más grupos ácido sulfónico, grupos ácido carboxílico o sales de amonio de los mismos. 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).

Sin embargo, ambas estrategias aumentan considerablemente el coste de la dispersión de pigmento. Es deseable preparar dispersiones de pigmento estables que no requieren sinergistas de dispersión o dispersantes poliméricos en los que los grupos de anclaje son derivados de pigmento. 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.

En el documento **US 4647647** (BYK-CHEMIE) se divulgan agentes de dispersión obtenidos por la reacción de poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de entre 2,5 y 6 con compuestos monohidroxilo específicos de poliéteres, poliésteres o poliéteres-poliésteres mixtos. Como grupo de anclaje se sugieren diferentes grupos heterocíclicos, incluyendo triazol, pirimidina, imidazol, piridina, morfolina, pirrolidina, piperazina, benzimidazol, benzotiazol y/o triazina.

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.

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 utilizando un dispersante polimérico tal y como se define en la reivindicación 1. La estabilización de pigmentos se llevó a cabo sin modificación costosa de la superficie mediante la adición de un sinergista de dispersión y la utilización del mismo dispersante polimérico "universal" en las diferentes tintas de un conjunto de tintas CMY.

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.

Definiciones

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

El término "tinte", tal y como se utiliza en las realizaciones preferidas 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.

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.

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

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 terc-butilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo, etc.

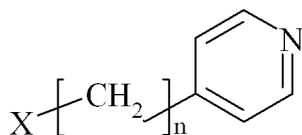
El término "PPO" se utiliza como abreviatura de óxido de polipropileno.

El término "PEO" se utiliza como abreviatura de óxido de polietileno.

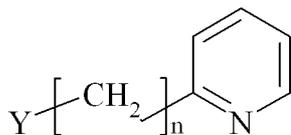
Dispersantes poliméricos

El dispersante polimérico de la presente invención tiene una arquitectura de poliuretano hiperramificada obtenida por reacción de un núcleo de poliisocianato con una mezcla de :

a) 40 a 65 % en moles de un anclaje representado por la Fórmula (I) y/o (II) :



Fórmula (I),



Fórmula (II),

en las que n representa un número entero de 0 a 7, y

X y Y representan cada uno independientemente un grupo amino primario o un grupo hidroxilo,

5 b) 5 a 25 % en moles de un reticulante de óxido de polipropileno,

c) 15 a 40 % en moles de un injerto de óxido de polipropileno, y

en el que la cantidad combinada del reticulante y del injerto es de al menos 35 % en moles, y

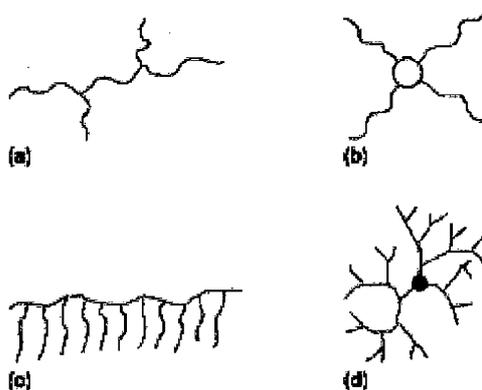
en el que 100 % en moles de la mezcla corresponde a la cantidad total de grupos isocianato en el núcleo de poliisocianato.

10 El dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 tiene un peso molecular medio en número M_n de menos de 25.000.

Arquitectura de poliuretano hiperramificada

15 El término "hiperramificada", tal y como se utiliza en la divulgación de la presente invención, hace referencia a un polímero que tiene una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones con el crecimiento del polímero. Los polímeros hiperramificados forman un sistema polidiserso con varios grados de ramificación (DB < 100%).

20 Los polímeros hiperramificados pueden dividirse, en líneas generales, en 4 tipos poliméricos (a) a (d) :



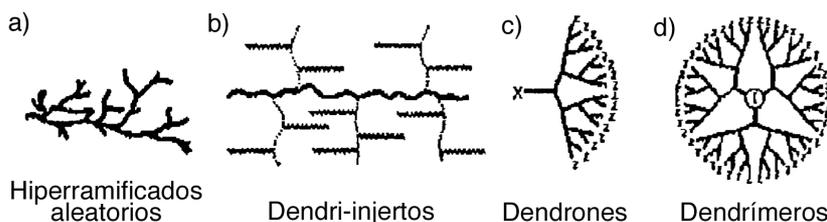
25 En esta representación esquemática :
 (a) representa un polímero ramificado (cuando los brazos tienen una composición que es similar a la cadena principal) o un polímero de injerto (en caso de composiciones diferentes),

(b) representa un polímero estrella,

(c) representa un polímero peine, y

30 (d) representa un polímero dendrítico.

Los polímeros dendríticos se subdividen en polímeros hiperramificados (a), polímeros dendriinjertos (b), dendrones (c) y dendrímeros (d), como se muestra en la siguiente representación esquemática:



35 En el documento **US 4647647** (BYK-CHEMIE) (incorporado al presente documento como referencia), columna 4,

línea 5, a columna 5, línea 68, se describen núcleos de poliisocianato preferidos.

Entre los núcleos de poliisocianato adecuados se incluyen un poliisocianato aromático basado en poliisocianato de tolueno (TDI), por ejemplo los tipos de Desmodur™ IL de Bayer MaterialScience, y un copolímero de poliisocianato basado en poliisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de hexametileno (HDI), por ejemplo los tipos de Desmodur™ HL de Bayer MaterialScience.

Otros productos comerciales adecuados incluyen Polurene™ KC, Polurene™ HR y "Tolylene diisocyanate-isophorone diisocyanate-isocyanurate" (tolileno-diisocianato de isoforona isocianato de diisocianato), todos disponibles a través de SAPICI, y diisocianato de isoforona trimérico, disponible bajo la marca "isocyanurate-T1890" a través de Chemische Werke Plus.

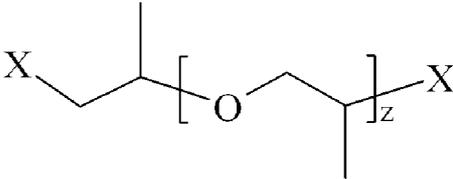
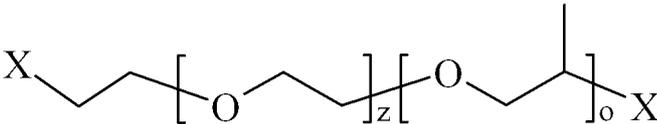
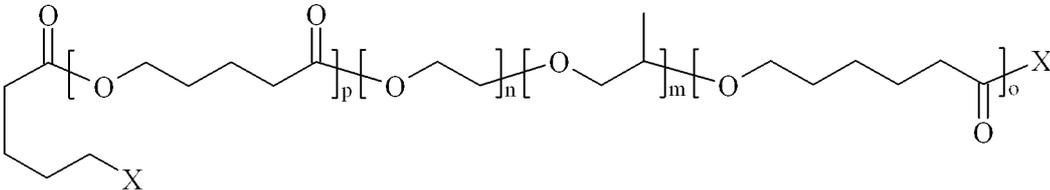
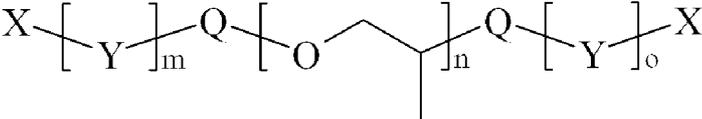
Reticulantes

El dispersante polimérico de la presente invención se obtiene por reacción de un núcleo de poliisocianato con una mezcla que contiene de 5 a 25 % en moles de un reticulante de óxido de polipropileno, más preferiblemente de 15 a 25 % en moles de un reticulante de óxido de polipropileno.

Preferiblemente, el reticulante de óxido de polipropileno tiene un peso molecular medio en número M_n de entre 400 y 10.000, más preferiblemente de entre 400 y 2.500.

En la Tabla 1 se muestran reticulantes adecuados en los cuales X cada vez representa un grupo amino primario, un grupo hidroxilo o un grupo tiol.

Tabla 1


<p>en la que z representa un número entero de 2 a 210</p>

<p>en la que z representa un número entero de 1 a 250 en la que o representa un número entero de 1 a 200</p>

<p>en la que n representa un número entero de 1 a 250 en la que m representa un número entero de 1 a 250 en la que o representa un número entero de 1 a 100 en la que p representa un número entero de 1 a 100</p>

<p>en la que $n = 1$ a 200 y $m+o = 1$ a 150 Y = segmento polimérico (por ejemplo un segmento de polisiloxano, poliláctido, poliéster, poliamida (polipéptido), poli(meta)crílico, poli(met)acrilato o poliestirénico)</p>

Q = reactivo de acoplamiento bifuncional (por ejemplo un grupo diisocianato o un fragmento iniciador para la polimerización por radicales)

En una realización más preferida, el reticulante de óxido de polipropileno no contiene subunidades de óxido de etileno.

5 En una realización aún más preferida, el reticulante de óxido de polipropileno sólo contiene subunidades de óxido de propileno. Los reticulantes que sólo contienen subunidades de óxido de propileno mostraron una calidad de dispersión superior en comparación con los reticulantes de óxido de polipropileno que contienen subunidades de óxido de etileno.

10 Injertos

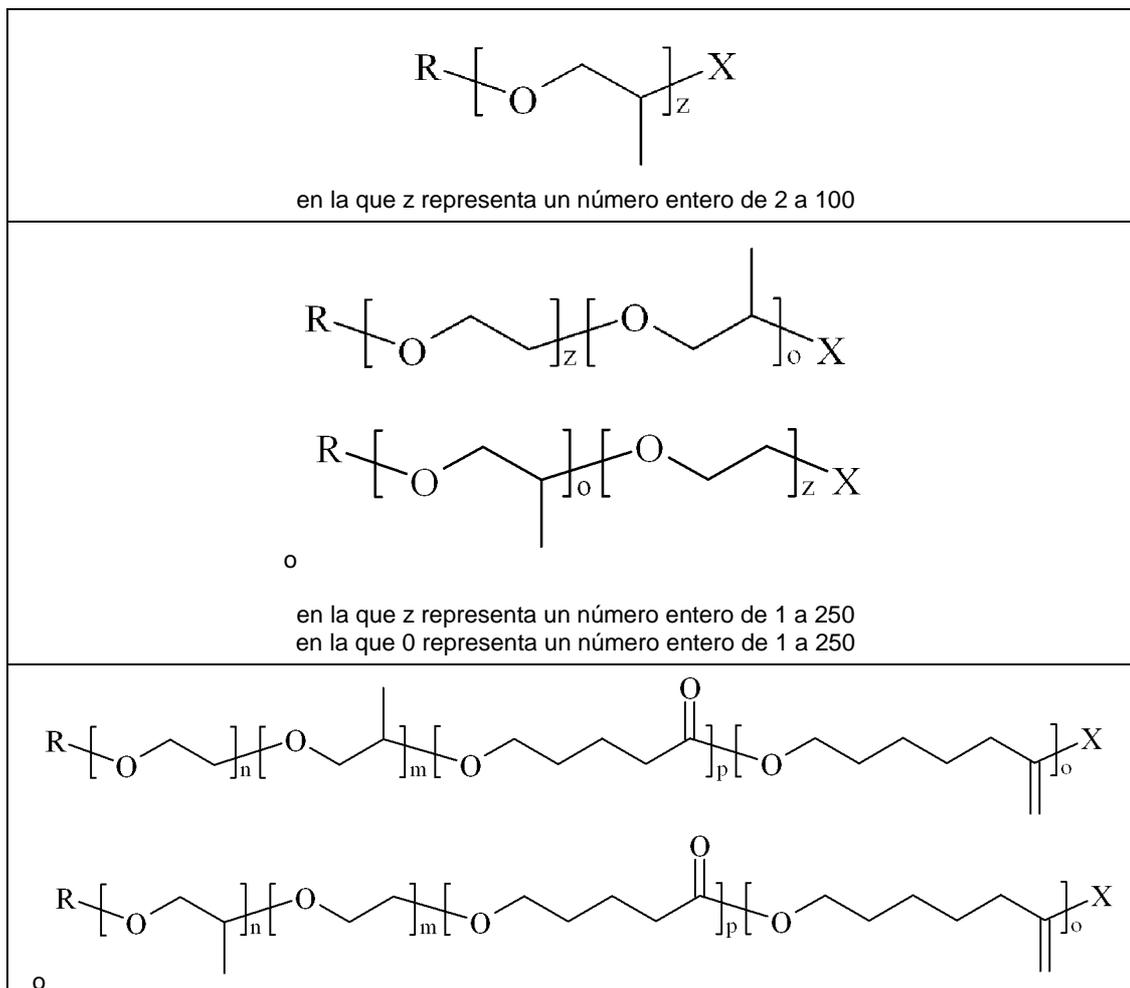
El dispersante polimérico de la presente invención se obtiene por reacción de un núcleo de poliisocianato con una mezcla que contiene de 15 a 40 % en moles de un injerto de óxido de polipropileno, más preferiblemente de 25 a 35 % en moles de un injerto de óxido de polipropileno.

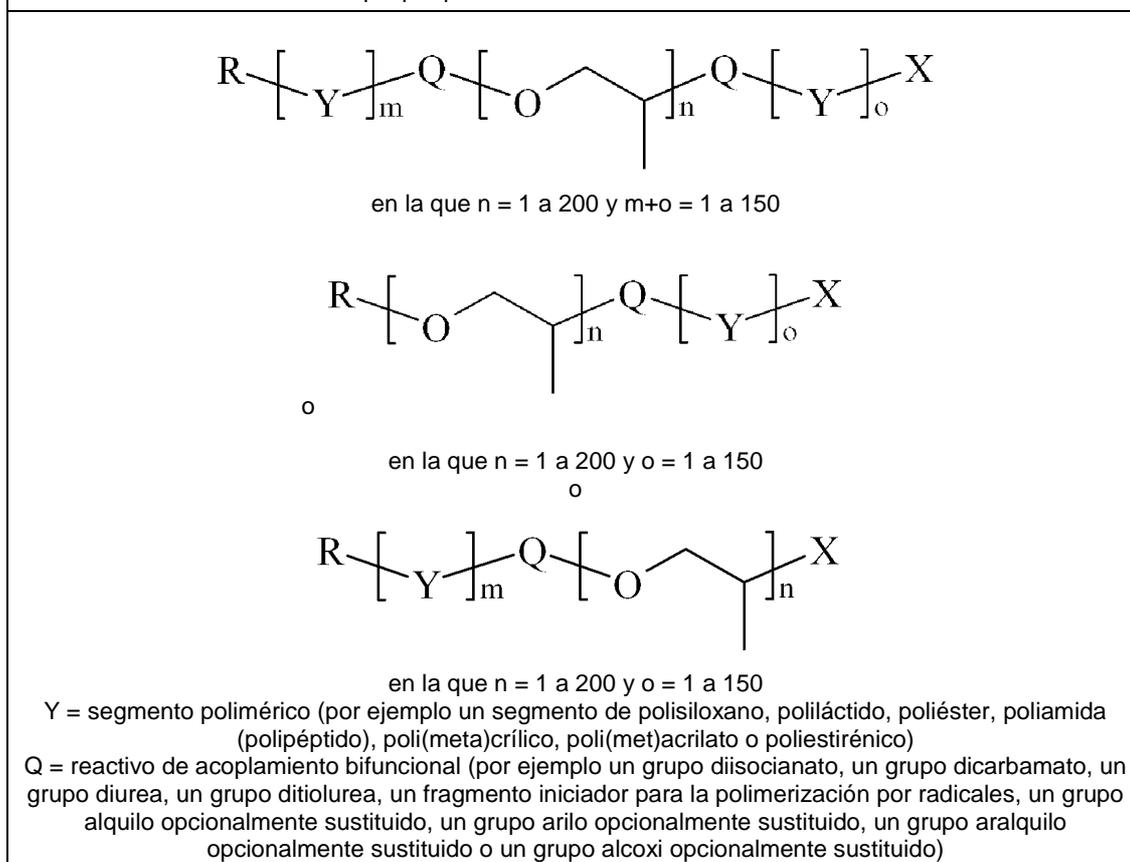
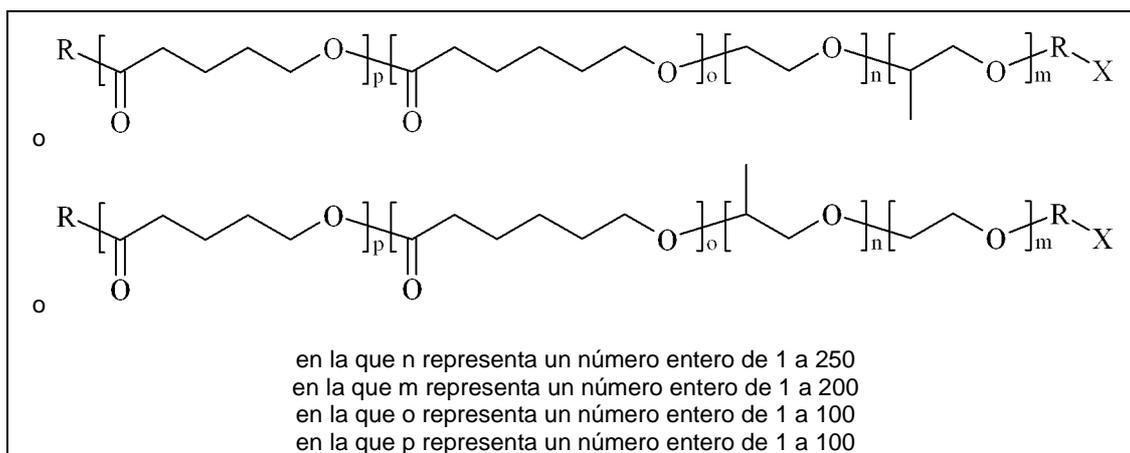
15 Preferiblemente, el injerto de óxido de polipropileno tiene un peso molecular medio en número M_n de entre 500 y 10.000, más preferiblemente de entre 500 y 5.000.

20 En la Tabla 2 se muestran injertos de óxido de polipropileno adecuados en los cuales X cada vez representa un grupo amino primario, un grupo hidroxilo o un grupo tiol y R representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o un grupo alcoxi opcionalmente sustituido. Entre las sustituciones adecuadas en el grupo R se incluyen los grupos funcionales hidroxilo, tiol, amino, éter, ciano, nitro, carboxilo, éster, carbonato, amida, oxalilo, oxalilamida, urea, carbamato y tiocarbamato.

25

Tabla 2



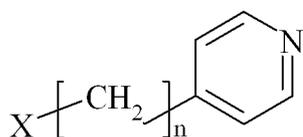


En una realización más preferida, el injerto de óxido de polipropileno no contiene subunidades de óxido de etileno.

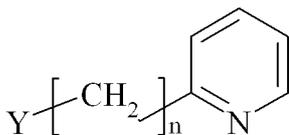
- 5 En una realización aún más preferida, el injerto de óxido de polipropileno sólo contiene subunidades de óxido de propileno. Los injertos que sólo contienen subunidades de óxido de propileno mostraron una calidad de dispersión superior en comparación con los injertos de óxido de polipropileno que contienen subunidades de óxido de etileno.

Anclajes

- 10 El dispersante polimérico de la presente invención se obtiene por reacción de un núcleo de poliisocianato con una mezcla que contiene de 40 a 65 % en moles de un anclaje que se representa por la Fórmula (I) y/o (II) :



Fórmula (I),



Fórmula (II),

en las que n representa un número entero de 0 a 4, y
X y Y representan cada uno independientemente un grupo amino primario o un grupo hidroxilo.

En una realización preferida del dispersante polimérico, X y Y representan cada uno un grupo amino primario.

En una realización preferida, el dispersante polimérico contiene de 50 a 60 % en moles del anclaje representado por la Fórmula (I) y/o (II).

En una realización preferida, n=1 en la Fórmula (I) o (II).

Sorprendentemente, sólo se obtuvo una buena calidad y estabilidad de dispersión con los grupos de anclaje representados por la Fórmula (I) y (II) incorporados en el dispersante polimérico y no con otros grupos de anclaje heterocíclicos que contienen N, tales como, por ejemplo, imidazol o morfolina.

Dispersiones de pigmento no acuosas

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención incluye al menos un pigmento y el dispersante polimérico de la presente invención en un medio de dispersión no acuoso.

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

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.

Además, la dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención también puede contener 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.

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.

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.

Preferiblemente, la tinta de inyección no acuosa es parte de un conjunto de tintas de inyección no acuosas CMY o CMYK. Además, el conjunto de tintas de inyección 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 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.

Pigmentos

Los pigmentos pueden ser de color negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares. El pigmento puede escogerse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3^a edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

Pigmentos adecuados se describen en los párrafos [0128] a [0138] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS).

También pueden utilizarse cristales mixtos. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es

característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

También es posible utilizar mezclas de pigmentos en las dispersiones de pigmento. En determinadas aplicaciones de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de envases o la impresión por inyección de tinta de textiles. Los colores plateados y dorados suelen ser deseables para la impresión por inyección de tinta de cartelería o mostradores de tiendas.

Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las dispersiones de pigmento. Los pigmentos particularmente preferidos son pigmento metal C.I. 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

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

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento es inferior a 0,150 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer B190plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del B190plus son : 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

Sin embargo, en el caso de dispersiones de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

La Tabla 2 del párrafo [0116] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. Los párrafos [0117] y [0118] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 30%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 25% en peso con respecto al peso de la dispersión de pigmento. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

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.

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos

alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, celosolves o ésteres de ácidos grasos mayores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-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.

Cuando la dispersión de pigmento es una dispersión de pigmento o tinta de inyección curable, es preferible sustituir 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.

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.

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

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.

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.

5 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 10 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA 15 SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd..

20 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, coiniadores. Los ejemplos no limitantes de fotoiniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diarilyodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

25 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 30 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 35 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.

40 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.

45 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.

Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2053101 A en los párrafos [0074] 50 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.

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 55 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.

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

- 60 (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
 (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetyl-acrilato).
 65 Se prefieren aminobenzoatos como coiniadores.

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

5 Un iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente de entre el grupo que consiste en iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos o poliméricos y iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el iniciador de difusión con impedimento se selecciona de entre el grupo que
10 consiste en iniciadores poliméricos y iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el iniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable.

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

20 Un iniciador de difusión con impedimento más preferido es uno o más iniciadores polimerizables. En una realización preferida, el iniciador polimerizable comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

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

Una cantidad preferida del iniciador polimerizable 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.

30 Inhibidores de polimerización

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.

35 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.

40 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.

45 Aglutinantes

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.

55 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, 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.

65 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

5 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.

10 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, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, 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.).

15 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, hidroxí 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.

20 En una tinta de inyección curable, puede utilizarse como tensioactivo un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como los descritos anteriormente, 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, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

30 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 etanodios, propanodios, propanotrioles, butanodios, pentanodios, y hexanodios; 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 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.

40 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.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 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. 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.

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.

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.

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

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.

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.

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.

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

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.

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).

DMAPA es una abreviatura de 3-(dimetilamino)-1-propilamina.

N3APIm es una abreviatura utilizada para 1-(aminopropil)imidazol.

4AMPy es una abreviatura utilizada para 4-(aminometil)piridina.

PPO-1 es una abreviatura utilizada para el injerto de poli(propilenglicol) monobutil éter (nBu-PPO-OH) que tiene un peso molecular medio M_w de 1.000.

PPO-2 es una abreviatura utilizada para el injerto de poli(propilenglicol) monobutil éter (nBu-PPO-OH) que tiene un peso molecular medio M_w de 340.

5 **PPO-3** es una abreviatura utilizada para el injerto de poli(propilenglicol) monobutil éter (nBu-PPO-OH) que tiene un peso molecular medio M_w de 2.500.

PE es una abreviatura utilizada para el injerto de monohidroxiol poliéster basado en 5 unidades de ϵ -caprolactona y 1 unidad de δ -valerolactona (nOct-eCL₅-dVL₁-OH) que tiene un peso molecular de 717 y que se sintetizó de la siguiente manera :

10 Se introdujeron 200 g de n-octanol (1,536 mol), 2.313,6 g de ϵ -caprolactona (20,277 mol) y 338,28 g de δ -valerolactona (3,379 mol) en un reactor de 5 l, se calentaron a 100 °C con agitación constante y se desgasificaron durante 30 minutos por burbujeo de nitrógeno. Entonces se añadieron 0,49 g de dilaurato de dibutilestano (Aldrich 95%, 0,768 mmoles) como catalizador a la mezcla de reacción que luego se calentó a 130 °C y que se agitó durante 30 horas. Se añadieron 500 ml de acetato de etilo a la mezcla de reacción enfriada (ca. 60 °C) y se precipitó la solución en un gran exceso de isooctano frío con agitación constante. Se recuperó el producto precipitado, PE, por filtración, se lavó dos veces con isooctano y se secó en un horno de vacío a 40 °C : m = 2.806,3 g, rendimiento = 98 %.

PEO es una abreviatura utilizada para el injerto de éter monometílico de poli(etilenglicol) (MeO-PEO-OH) que tiene un peso molecular medio M_n de 1.100.

20 **Linker-1** es una abreviatura utilizada para el reticulante de poli(etilenglicol) con función dihidroxilo que tiene un M_n medio de 380-420.

Linker-2 es una abreviatura utilizada para el reticulante de poli(propilenglicol) con función dihidroxilo que tiene un M_n medio de 425.

25 **HL** es una abreviatura utilizada para el núcleo de poliisocianato DESMODUR HL BA, disponible a través de BAYER AG como una solución al 60% en acetato de butilo.

Novoperm™ Yellow H2G es un pigmento de tipo C.I . Pigment Yellow 120 de CLARIANT.

Hostaperm™ Red E5B02 es un pigmento de tipo C.I. Pigment Violet 19 de CLARIANT.

Sunfast™ blue 15:3 es un pigmento de tipo C.I. Pigment Blue 15:3 de SUN CHEMICAL CORPORATION.

S5000 es la abreviatura utilizada para el sinergista de dispersión Solsperse™ 5000 de LUBRIZOL.

30 **DEGDDEE** es dietilenglicol dietiléter.

Métodos de medición

1. Medición de SSF

35 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):

- 40
- 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
- 45 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 tal y como se muestra en la Tabla 3.

50 **Tabla 3**

Tinta de inyección con una absorbancia máxima A_{max} de	Concentración de pigmento
entre 400 y 500 nm	0,002%
entre 500 y 600 nm	0,005%
entre 600 y 700 nm	0,002%

55 Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 4. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

Tabla 4

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

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 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% para una tinta de inyección.

EJEMPLO 1

15 Este ejemplo ilustra el método de síntesis de dispersantes poliméricos de acuerdo con la presente invención.

Síntesis del dispersante polimérico D-13

20 Se disolvieron 10 g de poli(propilenglicol) PPO-1 y 12,8 g de una solución al 10% de Linker-2 en acetato de etilo en 57 ml de acetato de etilo en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 0,25 l y se agitaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se inyectó en el matraz una alícuota de dilaurato de dibutilestaño y 16 g de HL diluido en 16 g de acetato de etilo. Se agitó la mezcla de reacción a 60 °C durante 8 horas antes de inyectar 2,8 g de 4AMPy. A continuación se agitó la mezcla de reacción a 60 °C durante 8 horas y a 23 °C durante 8 horas. Entonces se añadieron 2 ml de etanol, se evaporaron los disolventes a presión reducida a 40 °C y se secaron en un horno de vacío a 35 °C. Se recuperaron 23,2 g del dispersante polimérico D-13 en forma de un polvo blanco (rendimiento = 99 %).

Otros dispersantes poliméricos

30 Todos los demás dispersantes poliméricos usados en el EJEMPLO 2 se prepararon exactamente de la misma manera utilizando los injertos, reticulantes y anclajes en las cantidades indicadas en la Tabla 5 en la síntesis en el núcleo de poliisocianato HL. La alimentación de injerto muestra la naturaleza y la cantidad del injerto en la preparación del dispersante polimérico y se expresa en % en moles con respecto al número total de funciones de isocianato en el núcleo. La alimentación de reticulante muestra la cantidad usada en la preparación del dispersante polimérico y se expresa en % en moles con respecto al número total de funciones de isocianato en el núcleo. La alimentación de anclaje muestra la naturaleza y la cantidad del anclaje usado en la preparación del dispersante polimérico y se expresa en % en moles con respecto al número total de funciones de isocianato en el núcleo.

40 **Tabla 5**

Dispersante polimérico	Alimentación de injerto		Alimentación de reticulante		Alimentación de anclaje	
	Tipo	% en moles	Tipo	% en moles	Tipo	% en moles
D-1	PE	39	Linker-1	20	N3APIm	41
D-2	PPO-1	25	Linker-2	15	N3APIm	60
D-3	PPO-1	25	Linker-2	15	DMAPA	60
D-4	PPO-1	25	Linker-2	15	4AMPy	60
D-5	PPO-1	25	Linker-1	5	4AMPy	70
D-6	PPO-1	25	Linker-1	5	4AMPy	70

D-7	PPO-1	25	Linker-1	10	4AMPy	65
D-8	PPO-1	10	Linker-2	15	4AMPy	75
D-9	PPO-1	10	Linker-2	20	4AMPy	70
D-10	PPO-1	50	Linker-2	25	4AMPy	25
D-11	PPO-1	25	Linker-1	20	4AMPy	55
D-12	PEO	25	Linker-2	15	4AMPy	60
D-13	PPO-1	25	Linker-2	7	4AMPy	65
D-14	PPO-1	25	Linker-2	15	4AMPy	60
D-15	PPO-1	40	Linker-2	5	4AMPy	55
D-16	PPO-1	25	Linker-2	20	4AMPy	55
D-17	PPO-1	35	Linker-2	15	4AMPy	50
D-18	PPO-1	40	Linker-2	15	4AMPy	45
D-19	PPO-1	35	Linker-2	25	4AMPy	40
D-20	PPO-3	25	Linker-2	15	4AMPy	60

El peso molecular de los dispersantes polimérico (M_n , M_w , M_w/M_n) se determinó mediante cromatografía por exclusión de tamaño usando acetamida de dimetilo/0,21% LiCl/0,63% ácido acético como eluyente y 3 columnas de tipo "mixed-B" calibradas con respecto a patrones de poliestireno lineales. Los resultados analíticos se recogen en la

5

Tabla 6

Dispersante polimérico	M_n	M_w	M_w/M_n
D-1	26.014	279.123	4,71
D-2	15.860	315.933	5,17
D-3	12.305	59.998	2,26
D-4	14.791	266.895	5,56
D-5	11.285	67.486	2,48
D-6	10.908	40.101	1,87
D-7	13.767	132.641	3,69
D-8	14.020	280.318	5,35
D-9	14.855	174.120	3,84
D-10	18.332	128.169	3,18
D-11	17.021	710.641	10,6
D-12	38.784	400.823	4,89
D-13	12.866	69.117	2,38
D-14	12.572	62.310	2,26
D-15	12.218	54.909	2,16
D-16	14.255	93.012	2,73
D-17	14.600	86.635	2,74
D-18	14.799	86.528	2,64
D-19	17.365	140.736	3,53

D-20	19.385	210.548	3,72
------	--------	---------	------

EJEMPLO 2

5 Este ejemplo ilustra las ventajas con respecto a la calidad y estabilidad de dispersión que ofrece el dispersante polimérico de acuerdo con la presente invención en la preparación de un conjunto de tintas de inyección CMY.

Preparación de tintas de inyección

10 Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma manera para obtener una composición tal y como se describe en la Tabla 7.

Tabla 7

% en peso del componente	Tinta amarilla	Tinta magenta	Tinta ciano
Novoperm™ Yellow H2G	5,00	---	---
Hostaperm™ Red E5B02	---	5,00	---
Sunfast™ blue 15:3	---	---	5,00
Sinergista de pigmento S5000	---	---	1,25
Dispersante polimérico	5,00	5,00	5,00
DEGDEE	90,00	90,00	88,75

15 Los conjuntos de tintas de inyección comparativos COMP-1 a COMP-12 y los conjuntos de tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-8 se prepararon usando el dispersante polimérico según la Tabla 8 en cada una de las tintas amarilla, magenta y ciano. Se preparó una tinta de inyección mezclando el pigmento, el dispersante polimérico 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 estabilizado 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.

25

Tabla 8

Conjunto de tintas de inyección	Dispersante polimérico
COMP-1	D-1
COMP-2	D-2
COMP-3	D-3
COMP-4	D-4
COMP-5	D-5
COMP-6	D-6
COMP-7	D-7
COMP-8	D-8
COMP-9	D-9
COMP-10	D-10
COMP-11	D-11
COMP-12	D-12
INV-1	D-13
INV-2	D-14

INV-3	D-15
INV-4	D-16
INV-5	D-17
INV-6	D-18
INV-7	D-19
INV-8	D-20

Evaluación y resultados

5 Se determinó el factor de separación espectral (SSF) para cada tinta directamente tras su preparación y se volvió a determinar este valor tras un tratamiento térmico de 1 semana a 80 °C. En la Tabla 9 se recogen los resultados para los conjuntos de tintas de inyección comparativos COMP-1 a COMP-12 y los conjuntos de tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-8. "FLOC" significa que se observó floculación de la tinta. "GEL" significa que se observó gelificación de la tinta.

10

Tabla 9

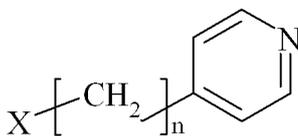
Conjunto de tintas de inyección	Tinta amarilla		Tinta magenta		Tinta ciano	
	SSF	Pérdida en %	SSF	Pérdida en %	SSF	Pérdida en %
COMP-1	47	72%	50	90%	51	0%
COMP-2	97	47%	129	80%	65	0%
COMP-3	130	57%	129	90%	104	29%
COMP-4	52	0%	80	40%	57	0%
COMP-5	66	0%	87	GEL	56	0%
COMP-6	92	34%	79	61%	70	0%
COMP-7	68	13%	56	45%	39	0%
COMP-8	21	FLOC	9	FLOC	38	FLOC
COMP-9	FLOC					
COMP-10	39	26%	119	0%	101	0%
COMP-11	53	11%	76	32%	64	0%
COMP-12	FLOC					
INV-1	96	30%	101	23%	61	0%
INV-2	136	11%	112	4%	99	9%
INV-3	96	28%	123	13%	72	0%
INV-4	145	28%	119	0%	101	0%
INV-5	37	0%	110	0%	111	10%
INV-6	88	22%	105	7%	86	0%
INV-7	38	0%	85	4%	102	0%
INV-8	40	3%	89	0%	140	16%

15

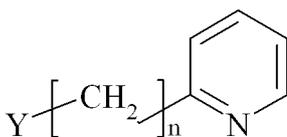
A partir de la Tabla 9, debería ser evidente que los dispersantes poliméricos de la presente invención muestran una gran eficacia en todas las tintas de un conjunto de tintas de inyección. Este tipo de dispersante polimérico "universal" tiene la ventaja que no requiere utilizar diferentes dispersantes poliméricos para diferentes tintas de inyección de color a fin de obtener una óptima calidad y estabilidad de dispersión. La utilización de diferentes dispersantes poliméricos en diferentes tintas de inyección de color del conjunto de tintas puede causar problemas adicionales en cuanto a la eficacia de eyección debido a diferencias inherentes de dispersantes poliméricos en cuanto a la viscosidad y la interacción con otros componentes de tinta y con el receptor de tinta.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersante polimérico que tiene una arquitectura de poliuretano hiperramificada obtenida por reacción de un núcleo de poliisocianato con una mezcla de :
a) 40 a 65 % en moles de un anclaje representado por la Fórmula (I) y/o (II) :



Fórmula (I),



Fórmula (II),

- 10 en las que n representa un número entero de 0 a 7, y
X y Y representan cada uno independientemente un grupo amino primario o un grupo hidroxilo,
b) 5 a 25 % en moles de un reticulante de óxido de polipropileno,
c) 15 a 40 % en moles de un injerto de óxido de polipropileno, y
15 en el que la cantidad combinada del reticulante y del injerto es de al menos 35 % en moles, y
en el que 100 % en moles de la mezcla corresponde a la cantidad total de grupos isocianato en el núcleo de poliisocianato.
- 20 2. Dispersante polimérico según la reivindicación 1 que comprende entre el 50 y el 60 % en moles del anclaje.
3. Dispersante polimérico según la reivindicación 1 ó 2 que comprende entre el 15 y el 25 % en moles del reticulante de óxido de polipropileno.
- 25 4. Dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende entre el 25 y el 35 % en moles del injerto de óxido de polipropileno.
5. Dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el reticulante de óxido de polipropileno tiene un peso molecular medio en número M_n de entre 400 y 2.500.
- 30 6. Dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el injerto de óxido de polipropileno tiene un peso molecular medio en número M_n de entre 500 y 5.000.
7. Dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que tiene un peso molecular medio en número M_n de menos de 25.000.
- 35 8. Dispersión de pigmento no acuosa que incluye un pigmento, un medio de dispersión no acuoso y el dispersante polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 8, en la que el medio de dispersión no acuoso es un líquido curable por radiación que puede curarse por radiación ultravioleta o por un haz de electrones.
- 40 10. Conjunto de tintas de inyección que comprende la dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 8 ó 9.
- 45 11. Conjunto de tintas de inyección que comprende al menos dos tintas de inyección según la reivindicación 10.
12. Método para preparar una dispersión de pigmento no acuosa que comprende los pasos de :
a) proporcionar un dispersante polimérico tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
50 b) dispersar el pigmento en presencia del dispersante polimérico en un medio de dispersión no acuoso.
13. Método según la reivindicación 12, en el que el medio de dispersión no acuoso es un líquido curable por radiación que puede curarse por radiación ultravioleta o por un haz de electrones.
- 55 14. Método según la reivindicación 12 ó 13, en el que la dispersión de pigmento es una tinta de inyección.

15. Método de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de :
 - a) proporcionar una tinta de inyección tal y como se ha definido en la reivindicación 10, y
 - b) eyectar la tinta de inyección sobre un receptor de tinta.