

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 517**

51 Int. Cl.:

C09B 48/00 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2006 E 06830158 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1960475**

54 Título: **Derivados de quinacridona como sinergistas de dispersión**

30 Prioridad:

28.11.2005 EP 05111358

15.12.2005 US 750577 P

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

19.02.2014

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS NV (100.0%)

SEPTESTAAT 27

2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:

DEROOVER, GEERT

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 443 517 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

Derivados de quinacridona como sinergistas de dispersión

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a un derivado de quinacridona y dispersiones de pigmento estables, especialmente tintas de inyección, usando el derivado de quinacridona.

10 **Antecedentes de la invención**

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

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 del cabezal de impresión en una impresora de inyección de tinta, 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.

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

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 **EP 0763378 A** (TOYO INK) describe una composición de pigmento que contiene un dispersante de pigmento de tipo no acuoso que tiene una parte con una alta afinidad con un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado del grupo consistente en un colorante orgánico, antraquinona y acridona solamente en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero de uretano lineal, un polímero acrílico lineal, y un pigmento.

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. Se sugiere que el sinergista presente la estructura química del pigmento, es decir, que comprenda uno o más grupos ácido sulfónico o sales de amonio del/de los mismo(s).

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

El documento **US 4057436** (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos usando agentes dispersantes poliméricos o resinosos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado en el que existen entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos 3 cadenas unidas al átomo N del ión de amonio sustituido.

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

5 Aunque estos sinergistas de dispersión funcionan bien con algunos pigmentos, no ofrecen una calidad de dispersión aceptable en muchos otros pigmentos en medios no acuosos. Este es el caso de los pigmentos de quinacridona, para los que es difícil obtener dispersiones de pigmento no acuosas estables, especialmente tintas de inyección no acuosas estables.

10 Los derivados de quinacridona sulfonados se han descrito, por ejemplo, en el documento **US 6152968** (BASF). Sin embargo, el documento **US 6152968** (BASF) no releva información sobre su uso en medios no acuosos.

15 El documento **US 6827775** (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) describe el uso de un pigmento y su producto de sulfonación en una solución sólida, agua y disolventes orgánicos tales como xileno. Sin embargo, el documento **US 6827775** (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) no releva información sobre la estabilidad de dispersiones no acuosas de pigmentos de tipo quinacridona y sus productos de sulfonación.

20 El documento **US 4844742** (CIBA GEIGY) describe la modificación superficial de pigmentos de quinacridona, en el que el pigmento se trata con un copolímero nitrogenado, básico, sin disolvente de la serie de poliuretano y con un derivado de quinacridona que mejora la dispersión dando como resultado composiciones que muestran un rendimiento mejorado en sistemas de automoción y otros sistemas de acabado. Los derivados usados son derivados de quinacridona del ácido ftalimidometílico o sulfónico. De nuevo no se proporcionan detalles sobre la estabilidad de dispersiones no acuosas de pigmentos de tipo quinacridona.

25 El documento **WO 02/064680** (CLARIANT) describe derivados de quinacridona que comprenden grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico usados como dispersantes pigmentarios en tintas de inyección acuosas y no acuosas y en tintas de inyección de fusión en caliente ("hot melt"). No se describen las tintas de inyección curables por radiación.

30 El documento **DE 1619618** (DU PONT) describe pigmentos de quinacridona que comprenden hasta el 25% en peso de derivados de quinacridona que comprenden grupos de ácido carboxílico. No se describen dispersiones de pigmentos que usan los derivados de quinacridona.

35 El documento **US 20050196697** (KONICA MINOLTA) describe composiciones curables por rayos actínicos que contienen un pigmento de quinacridona, un dispersante, un monómero catiónicamente polimerizable, un generador de fotoácidos y un derivado de quinacridona. Los derivados de quinacridona ilustrados comprenden grupos sulfonamido.

40 El documento **US 6451103** (TOYO INK) describe dispersiones de pigmentos acuosas auto-dispersables de pigmentos de quinacridona con derivados de pigmentos solubles en agua que comprenden uno o más grupos que tienen un ácido carboxílico o ácido sulfónico o sales de los mismos. No se describen dispersiones de pigmentos no acuosas.

45 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.

50 Por lo tanto, es muy deseable poder preparar tintas de inyección pigmentadas usando pigmentos de quinacridona en un medio no acuoso que muestran una alta calidad y estabilidad de dispersión.

Objetos de la presente invención

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un derivado de quinacridona novedoso.

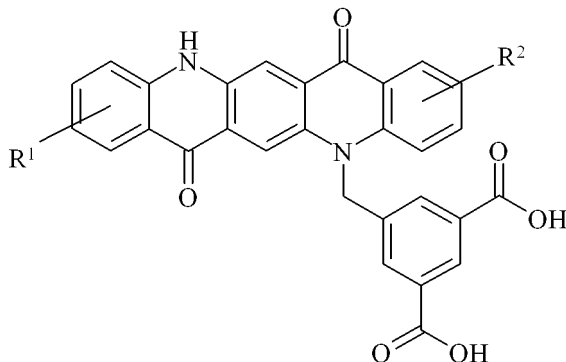
Otro objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones de quinacridona no acuosas que presenten una alta calidad y estabilidad de dispersión.

60 Otros objetos de la invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Resumen de la presente invención

65 Sorprendentemente se ha descubierto que se obtuvieron dispersiones de pigmento no acuosas con una alta calidad y estabilidad de dispersión usando un derivado de quinacridona dicloro-sustituido específico que comprende dos grupos ácido carboxílico como sinergista de dispersión, mientras que los derivados de quinacridona que contienen un solo grupo ácido carboxílico o un solo grupo ácido sulfónico fallaron.

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando un derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (I) :



5

Fórmula (I)

en la que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

10 Los objetos de la presente invención también se han realizado utilizando un método para formar una dispersión de pigmento que comprende los pasos de :

- (a) proporcionar un derivado de quinacridona según la Fórmula (I),
- (b) convertir al menos un grupo ácido carboxílico del derivado de quinacridona en un grupo sal, y
- (c) mezclar el derivado de quinacridona con un pigmento en un medio de dispersión.

15

Estos y otros objetos de la invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción.

Divulgación de la presente invención

20 Definiciones

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

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

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

35 El término "cristal mixto", que es sinónimo de "solución sólida", como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a una mezcla sólida y homogénea de dos o más constituyentes, que puede variar en la composición entre ciertos límites y que permaneces homogéneas.

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

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

45 El término "dispersión de pigmento no acuosa", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una dispersión de pigmento que no contiene o que casi no contiene agua, es decir, que presenta un contenido de agua inferior a 5% en peso en relación con la dispersión de pigmento.

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

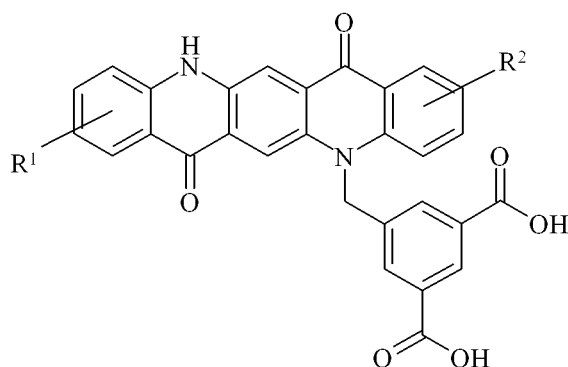
El término “factor de separación espectral”, tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción de la absorbancia máxima A_{max} (medida en una longitud de onda λ_{max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} (determinada en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

5 La abreviatura “SSF” (siglas en inglés), tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al factor de separación espectral.

10 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.

Derivado de quinacridona

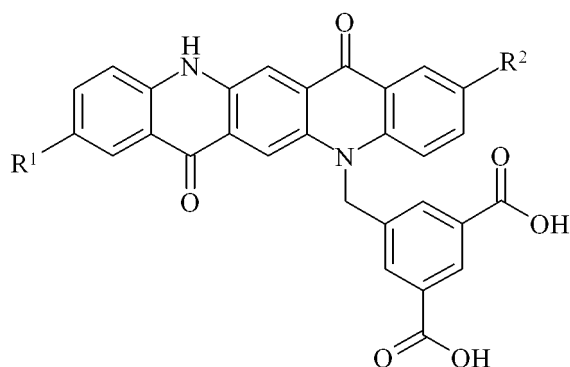
15 El derivado de quinacridona según la presente invención se representa por la Fórmula (I) :



Fórmula (I),

20 en la que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

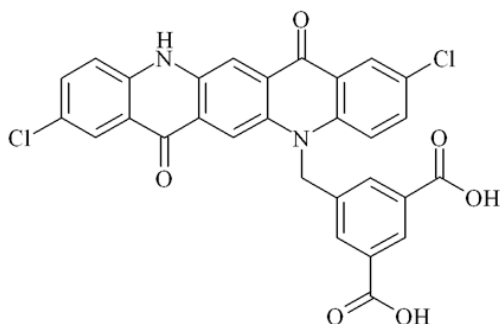
En una realización preferida, el derivado de quinacridona según la presente invención se representa por la Fórmula (II) :



Formula (II) ,

25 en la que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

30 Se prefiere el siguiente derivado de quinacridona :



Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona según la Fórmula (II) en la que R¹ y R² representan ambos un átomo de hidrógeno.

5

Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona según la Fórmula (II) en la que R¹ y R² representan ambos un grupo metilo.

10

Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona según la Fórmula (II) en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno y R² representa un grupo metilo.

Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona según la Fórmula (I) en la que R¹ y R² representan ambos un grupo cloro.

15

El derivado de quinacridona es especialmente adecuado como sinergista de dispersión para mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de dispersiones de pigmento, especialmente pigmentos de quinacridona, pigmentos de dicetopirrolpirrol y cristales mixtos de quinacridona y/o dicetopirrolpirrol.

20

También puede usar una mezcla del derivado de quinacridona según la Fórmula (I) y uno o más otros sinergistas de dispersión para mejorar la calidad y estabilidad de dispersión.

En otra realización, las dispersiones de pigmento se preparan convirtiendo en primer lugar el derivado de quinacridona en una sal.

25

Un método para formar dispersiones de pigmento comprende los pasos de :

- (a) proporcionar un derivado de quinacridona según la Fórmula (I),
- (b) convertir al menos un grupo ácido carboxílico del derivado de quinacridona en un grupo sal, y
- (c) mezclar el derivado de quinacridona con un pigmento en un medio de dispersión.

30

Cuando el sinergista de dispersión contiene una sal de un grupo ácido carboxílico, la carga del anión carboxilato se compensa por un catión.

35

El catión puede ser un catión inorgánico seleccionado del grupo que consta de los metales Ia y IIa de la tabla de Mendeleev. En una realización preferida el catión es Li⁺.

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

40

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

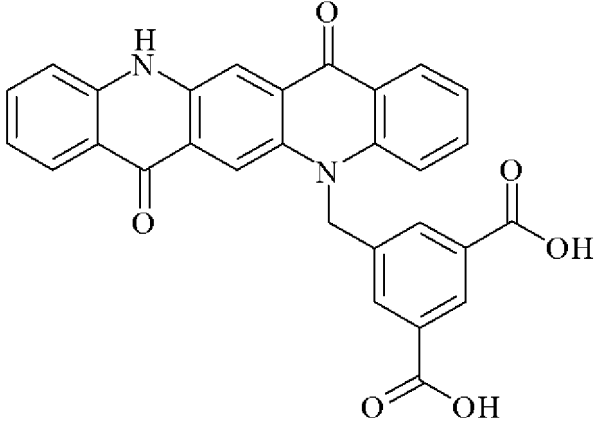
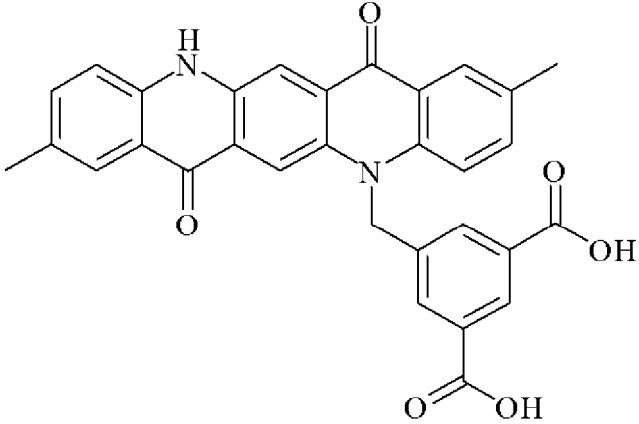
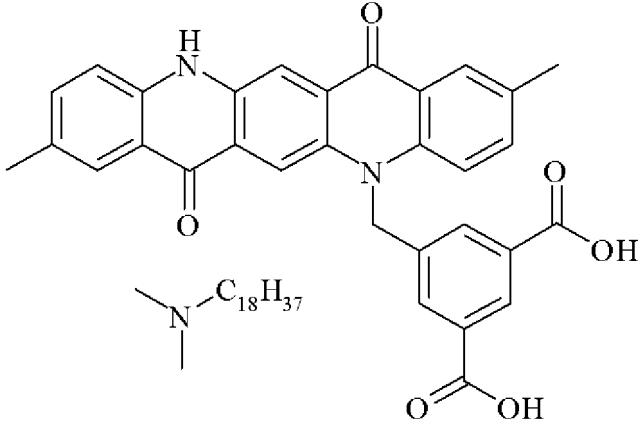
45

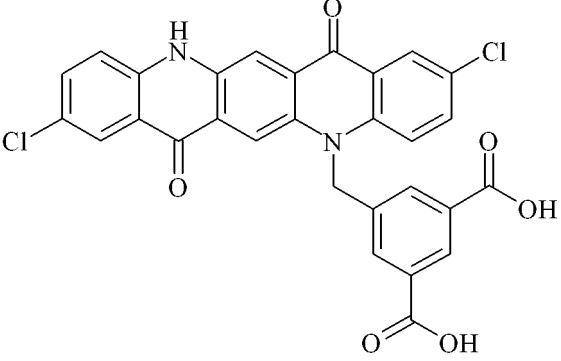
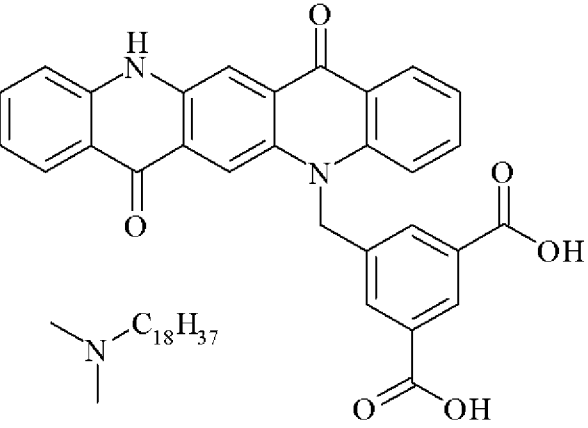
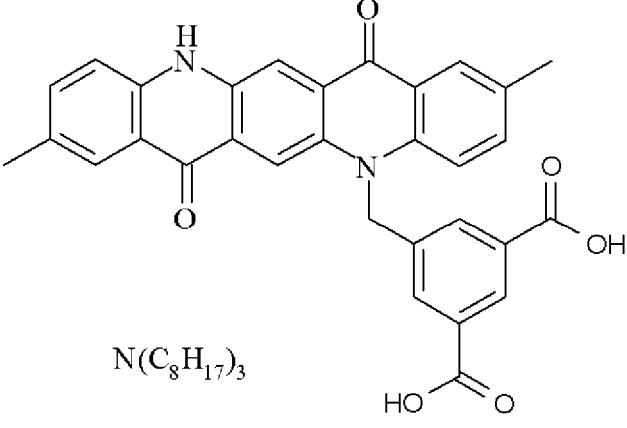
Los cationes particularmente preferidos incluyen los grupos de amonio sustituidos seleccionados del grupo que consta de ⁺N(CH₃)₂(C₁₈H₃₇)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₈H₃₇), ⁺N(CH₃)₂(C₁₂H₂₅)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₂H₂₅), ⁺N(CH₃)₂(C₁₀H₂₁)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₀H₂₁), ⁺N(CH₃)₂(C₈H₁₇)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₈H₁₇), ⁺NH(C₈H₁₇)₃, ⁺NH(C₁₀H₂₁)₃, ⁺NH(C₁₂H₂₅)₃ y ⁺NH(C₁₈H₃₅)₃.

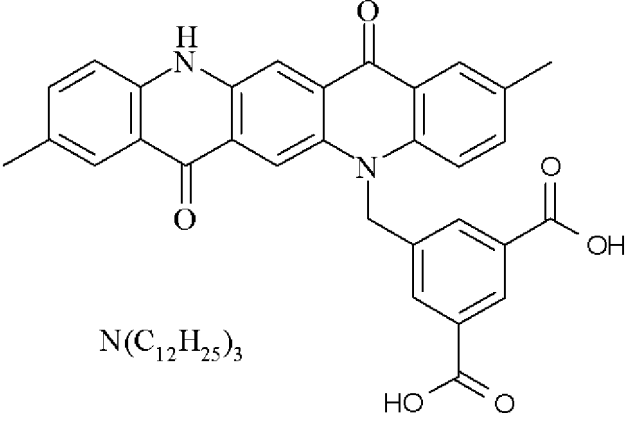
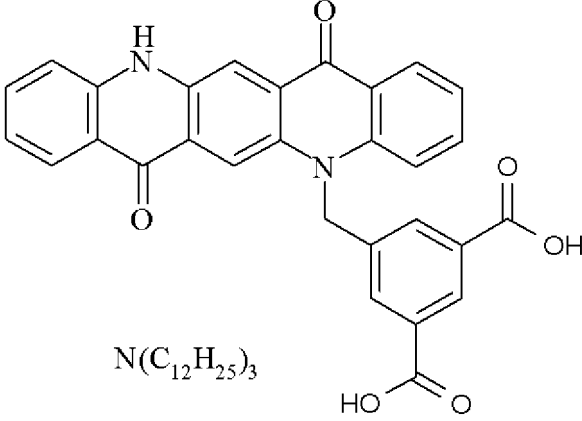
Los sinergistas de dispersión adecuados incluyen los descritos en la Tabla 1.

50

Tabla 1

<p>QAD-1</p>	
<p>QAD-2</p>	
<p>QAD-2N</p>	

<p>QAD-3</p>	
<p>QAD-4N</p>	
<p>QAD-5N</p>	

QAD-6N	 <p style="text-align: center;">$N(C_{12}H_{25})_3$</p>
QAD-7N	 <p style="text-align: center;">$N(C_{12}H_{25})_3$</p>

El grupo de amonio sustituido se representa químicamente en la Tabla 1 como una amina en la que el átomo de hidrógeno está unido al anión carboxilato. El catión puede usarse en cualquier proporción molar deseada al derivado de quinacridinona, pero, preferiblemente, la proporción molar del catión al derivado de quinacridona se encuentra entre 1:1 y 2:1.

5

Preferiblemente, el derivado de quinacridona se añade en una cantidad de entre 0,1 y 20% en peso con respecto al peso del pigmento.

El sinergista debería ser adicional con respecto a la cantidad de dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debería 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 1000:1, preferiblemente entre 2:1 y 100:1.

15 Dispersiones de pigmento y tintas de inyección

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

20 La dispersión de pigmento no acuosa puede contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

La dispersión de pigmento no acuosa es preferiblemente una tinta de inyección seleccionada a partir del grupo consistente en tintas de inyección pigmentadas basadas en disolvente orgánico, basadas en aceite y curables. La tinta de inyección pigmentada curable debe ser, preferiblemente, curable por radiación. La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada debe ser, preferiblemente, inferior a 100 mPa.s a 30 °C. Preferiblemente, la viscosidad de la

25

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

- 5 La tinta de inyección no acuosa puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta.

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

Pigmentos

20 Preferiblemente, el pigmento es un pigmento de quinacridona. El pigmento de quinacridona puede seleccionarse entre los descritos por **HERBST, Willy, et al.** en el documento "Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications", 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

Entre los pigmentos adecuados se incluyen C.I. Pigment Red 122, 192, 202, 207, 209 y 282.

25 Los pigmentos de quinacridona particularmente preferidos son C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 122.

30 Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos preferidos particulares mencionados anteriormente. Un ejemplo comercialmente disponible es Cinquasia Magenta RT-355-D de Ciba Specialty Chemicals. Preferiblemente, el pigmento de quinacridona se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 202 y cristales mixtos de pigmentos de quinacridona.

35 Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. 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. Los cristales mixtos de pigmentos de quinacridona incluyen las soluciones sólidas de quinacridona y dicetopirrololpirrol.

45 Sorprendentemente se ha descubierto que el derivado de quinacridona según la presente invención no solo fue capaz de dispersar las soluciones sólidas de quinacridona y dicetopirrololpirrol, pero también los pigmentos de dicetopirrololpirrol y cristales mixtos de los mismos.

50 Preferiblemente, los pigmentos de dicetopirrololpirrol se seleccionan del grupo que consta de C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 81, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de pigmentos de dicetopirrololpirrol.

55 Las partículas de pigmento en una tinta 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 deseable utilizar partículas pequeñas para maximizar la intensidad de color y ralentizar la sedimentación.

60 El tamaño medio de partícula del pigmento en una tinta de inyección debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm , y lo preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm .

65 Preferiblemente, el pigmento de quinacridona se utiliza en una tinta de inyección no acuosa en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección no acuosa. En conjuntos de tintas de inyección multi-densidad, una tinta de inyección de baja densidad contiene preferiblemente el pigmento de quinacridona en una cantidad entre el 0,1 al 3% en peso y una tinta de inyección de alta densidad contiene preferiblemente el pigmento de quinacridona en una cantidad entre el 1 al 10% en peso.

La tinta de inyección no acuosa que comprende un pigmento de quinacridona y el derivado de quinacridona se usa preferiblemente en combinación con otras tintas de inyección para formar un conjunto de tintas de inyección. Estas otras tintas de inyección pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de las mismas y similares.

5 En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección comprende al menos una tinta cian, una tinta magenta, una tinta amarilla y una tinta negra. Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK 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 CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y de
10 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.

Preferiblemente, el pigmento se usa en la tinta de inyección pigmentada no acuosa en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección no acuosa. En
15 conjuntos de tintas de inyección multi-densidad, una tinta de inyección de baja densidad contiene preferiblemente el pigmento en una cantidad entre el 0,1 al 3% en peso y una tinta de inyección de alta densidad contiene preferiblemente el pigmento en una cantidad entre el 1 al 10% en peso.

El pigmento de color para las otras tintas de inyección puede seleccionarse de entre los descritos por **HERBST, Willy, et al.** en el documento Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 3rd edition. Wiley - VCH ,
20 2004, ISBN 3527305769.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109,
25 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180, 185 y 213.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y los pigmentos de
30 ftalocianina de aluminio (puenteado).

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Green 7 y 36.

35 Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Brown 6 y 7.

Se prefiere el negro de carbón como pigmento para la tinta de inyección negra no acuosa. Los materiales de pigmento negro adecuados incluyen negros de carbón tales como Pigmento Negro 7 (por ejemplo Carbon Black MA8™ de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal™ 400R, Mogul™ L, Elftex™320 de CABOT Co . Carbon Black FW18,
40 Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90, Printex™ 150T de DEGUSSA. En el documento US 5389133 (XEROX) se describen ejemplos adicionales de pigmentos adecuados.

También es posible preparar mezclas de pigmentos en una tinta de inyección no acuosa. Por ejemplo, el negro de
45 carbón generalmente muestra un tono negro parduzco cálido, mientras que generalmente se prefiere un tono negro neutro. Una tinta de inyección negra neutra puede obtenerse, por ejemplo, mezclando negro de carbón con un pigmento cian, un pigmento magenta o un pigmento cian y un pigmento magenta en la tinta, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea pendiente EP 1593718 A (AGFA). La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de
50 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. Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Entre los ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos se incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de
55 titanio y negro de hierro sintético

Dispersantes

Preferiblemente, se usa un dispersante polimérico como dispersante en la dispersión de pigmento no acuosa.
60

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:

- 65 • 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);
- 5 • 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
- 10 • formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, peine/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de polímero se da en ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 1-18.

15 Los polímeros de peine/ramificados tienen ramificaciones laterales de moléculas de monómeros unidos, que sobresalen desde diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

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

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros, con estructuras monodispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

25 Los dispersantes poliméricos adecuados pueden prepararse por polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen aquellos descritos por ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 39-606.

Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados incluyen :

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;
- MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia;
- 35 • Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).
- 40 Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen :
- GTP: polimerización por transferencia de grupo;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
- 45 • Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

Transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de un transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en desarrollo y las cadenas poliméricas durmientes. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con diferente geometría polimérica se da en QUINN J. F. et al., Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, vol. 40, 2956-2966, 2002.

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

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science. 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P. J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society. 1952, vol. 74, pág. 2718-1723.

65 Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe

en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.

5 La polimerización por radicales libres (FRP) transcurre a través de mecanismo de cadena, que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación del radical a partir de especies no radicáticas (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).

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

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

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

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

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

35 Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen por ejemplo en los documentos US 6518370 (3M), US 6258896 (3M), WO 00/063305 (GEM GRAVURE), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).

Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de inyección se describen en SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, Nº 15, pág. 1215-1218.

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

45 Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como encolado, gelatina, caseína y albúmina; gomas de origen natural tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido alginico y derivados de ácido alginico tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxil celulosa; lana y seda; y polímeros sintéticos.

50 Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxi polietilenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetostireno, y ácido estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida; maleimididas tales como N-fenil maleimida; derivados de vinilo tales como alcohol vinílico, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y vinil haluros; vinil éteres tales como vinilmetil éter; vinil ésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato, y vinil benzoato. Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimididas, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, ureaformaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o combinaciones de los mismos..

- Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo, ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.
- Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen también:
- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de polietilenimina con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado por polimerización por adición); y
 - Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:
 - un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo poliéster;
 - un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un (reticulante de) isocianato; y/o -un compuesto con al menos un nitrógeno del anillo básico y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.
- Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados se describe en MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, pág. 110-129.
- Los estabilizadores de pigmentos adecuados se describen también en los documentos DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), WO 96/12772 (XAAR) y US 5085689 (BASF).
- Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.
- El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; las sales de los dispersantes iónicos pueden usarse también.
- El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización GP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y lo más preferiblemente entre 10 y 100.
- El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio en número Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.
- 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 DISPONER™, de DEUCHEM, y
 - dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.
- Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperse™ de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH
- Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento basadas en un disolvente son Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento basadas en aceite son Solsperse™ 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON

- 5 Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento UV-curables son los dispersantes Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

10

Medios de dispersión

Preferiblemente, el medio de dispersión usado es líquido a temperatura ambiente.

- 15 En una realización el medio de dispersión consiste en uno o más disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas. Preferiblemente, se usan mezclas de uno o más de estos disolventes.

- 20 Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol *n*-propílico, alcohol isopropílico, alcohol *n*-butílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, alcohol furfúrico, alcohol de anís y fluoroalcoholes.

- 25 Ejemplos de cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, metil *n*-propil cetona, metil isopropil cetona, metil *n*-butil cetona, metil isobutil cetona, metil *n*-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil *n*-propil cetona, etil isopropil cetona, etil *n*-butil cetona, etil isobutil cetona, di-*n*-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona e isoforona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona.

- 30 Ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de isopropilo, acetato de *n*-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, acetato de fenoxietilo, acetato de etilfenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.

- 35 Ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, dietil éter, dipropil éter, tetrahidrofurano y dioxano.

- 40 Ejemplos de glicoles y poliglicoles adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripopilenglicol.

- 45 Ejemplos de derivados de glicol y poliglicol adecuados incluyen éteres, tales como alquilenglicol mono alquil éteres, alquilenglicol dialquil éteres, polialquilenglicol monoalquil éteres, polialquilenglicol dialquil éteres y éteres de los glicol éteres anteriores tales como ésteres de acetato y propionato, en caso de dialquil éteres sólo una función éter (dando como resultado éter/éster mezclados) o ambas funciones éter pueden esterizarse (dando como resultado dialquil éster).

- 50 Ejemplos de alquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen etilenglicol mono metil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol mono propil éter, etilenglicol mono butil éter, etilenglicol mono hexil éter, etilen glicol mono 2-etil-hexil éter, etilenglicol mono fenil éter, propilenglicol mono metil éter, propilenglicol mono etil éter, propilenglicol mono-*n*-propil éter, propilenglicol mono-*n*-butil éter, propilenglicol mono-iso-butil éter, propilenglicol mono-*t*-butil éter y propilenglicol mono fenil éter.

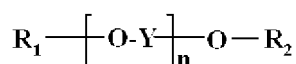
- 55 Ejemplos de alquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol metil etil éter, etilenglicol dibutil éter, propilenglicol dimetil éter, propilenglicol dietil éter y propilenglicol dibutil éter.

- 60 Ejemplos de polialquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-*n*-propil éter, dietilenglicol mono-*n*-butil éter, dietilenglicol mono-hexil éter, trietilenglicol mono metil éter, trietilen mono etil éter, trietilenglicol mono butil éter, dipropilen mono metil éter, dipropilenglicol mono etil éter, dipropilenglicol *n*-propil éter, dipropilenglicol mono-*n*-butil éter, dipropilen mono-*t*-butil éter, tripropilenglicol mono metil éter, tripropilenglicol mono etil éter, tripropilenglicol mono-*n*-propil éter y tripropilenglicol mono *n*-butil éter.

- 65 Ejemplos de polialquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dietil éter, dietilenglicol

metil etil éter, trietilenglicol metil etil éter, tetraetilenglicol metil etil éter, dietilenglicol di-*n*-propil éter, dietilenglicol diisopropil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dietil éter, dipropilenglicol di-*n*-propil éter, dipropilenglicol di-*t*-butil éter, tripropilenglicol dimetil éter y tripropilenglicol dietil éter.

- 5 Ejemplos de ésteres de glicol adecuados incluyen acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monopropil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol monoetil éter, acetato de dipropilenglicol monometil éter y propionato de propilenglicol monometil éter.
- 10 Los disolventes preferidos para utilizarse en la dispersión de pigmento y las tintas de inyección de la presente invención son uno o más polialquilenglicol dialquiléteres representados por la fórmula (PAG) :



Fórmula (PAG)

- 15 en la que
 cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente de entre un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;
 Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno, en la que
 n es un número entero seleccionado de 4 a 20 para un primer polialquilenglicol dialquiléter y n es un número entero
 20 seleccionado de 5 a 20 para un segundo polialquilenglicol.

Los grupos alquilo R₁ y R₂ de los polialquilenglicol dialquiléteres de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Más preferiblemente, los grupos alquilo R₁ y R₂ son grupos metilo.

- 25 En una realización preferida, los polialquilenglicol dialquiléteres de acuerdo con la Fórmula (PAG) son polietilenglicol dialquiléteres.

En otra realización preferida, una mezcla de 2, 3, 4 o más polialquilenglicol dialquiléteres, más preferiblemente polietilenglicol dialquiléteres, están presentes en la dispersión de pigmentos o la tinta de inyección.

- 30 Las mezclas adecuadas de polialquilenglicol dialquiléteres para las dispersiones de pigmentos incluyen mezclas de polietilenglicol dimetil éteres que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglycol DME 200™, Polyglycol DME 250™ y Polyglycol DME 500™ de CLARIANT. Los polialquilenglicol dialquiléteres usados en tintas de inyección no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular medio entre 200 y 800, y más preferiblemente no
 35 están presentes polialquilenglicol dialquiléteres con un peso molecular de más de 800. La mezcla de polialquilenglicol dialquiléteres es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

- Los disolventes de glicol éter disponibles en el mercado adecuados incluyen disolventes Cellosolve™ y disolventes Carbitol™ de UNION CARBIDE, disolventes Ektasolve™ de EASTMAN, disolventes Dowanol™ de DOW, disolventes Oxitoll™, disolventes Dioxitoll™, disolventes Proxitoll™ y disolventes Diproxitoll™ de SHELL CHEMICAL y disolventes Arcosolv™ de LYONDELL.

- Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces éster y pueden ser de los tipos γ-lactona (estructura de anillo de 5 miembros), δ-lactona (estructura de anillo de 6 miembros) o ε-lactona (estructura de anillo de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-hexalactona, γ-heptalactona, γ-octalactona, γ-nonolactona, γ-decalactona, γ-undecalactona, δ-valerolactona, δ-hexalactona, δ-heptalactona, δ-octalactona, δ-nonolactona, δ-decalactona, δ-undecalactona y ε-caprolactona.

- Ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, N-octil-2-pirrolidona, N-dodecil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y N,N-dimetildodecanamida.

- En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos oleosos de líquidos solos o en combinación con disolvente o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas, éster de ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para los medios de dispersión basados en disolvente.

- La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en el documento EP 0808347 A (XAAR) especialmente para el uso de alcohol oleílico y el documento EP 1157070 A (MARCONI DATA SYSTEMS) para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.

5 Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales, aceite blancos, aceites de nafta del petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.

10 Los hidrocarburos pueden seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como *n*-hexano, isohexano, *n*-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía la expresión aceite parafínico se usa normalmente. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser de tipo parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctanos y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina. La expresión "parafina líquida" se usa normalmente para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene refinando altamente una fracción de aceite de lubricación volátil a través de un baño de ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). Los hidrocarburos adecuados también se describen como destilados de petróleo desaromatizados.

25 Ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y yoduros de fluorocarbono.

30 Ejemplos adecuados de aceites de silicona incluyen dialquil polisiloxano (por ejemplo, hexametil disiloxano, tetrametil disiloxano, octametil trisiloxano, hexametil trisiloxano, heptametil trisiloxano, decametil tetrasiloxano, trifluoropropil heptametil trisiloxano, dietil tetrametil disiloxano), dialquil polisiloxano cíclico (por ejemplo, hexametil ciclotrisiloxano, octametil ciclotetrasiloxano, tetrametil ciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametil ciclotetrasiloxano) y aceite de metilfenil silicona.

35 Aceite blanco es una expresión usada para aceites minerales blancos, que son aceites minerales refinados altamente que consisten en hidrocarburos alifáticos y alicíclicos no polares saturados. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros, y no cambian de color con el tiempo.

40 Los aceites vegetales incluyen aceites semi-secos tales como aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites sin secar tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de tsubaki; y aceites secos tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, en los que estos aceites vegetales pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

Ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites sin secar y aceites semi-secos.

45 Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos de hidrocarburos alifáticos tales como el intervalo Isopar™ (isoparafinas) y el intervalo Varsol/Naphtha de EXXON CHEMICAL, el intervalo Soltrol™ y los hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL y el intervalo ShellSol™ de SHELL CHEMICALS.

Las parafinas normales disponibles en el mercado adecuadas incluyen el intervalo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

50 Los hidrocarburos nafténicos disponibles en el mercado adecuados incluyen el intervalo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

55 Los destilados de petróleo desaromatizados disponibles en el mercado adecuados incluyen los tipos Exxsol™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

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

60 Los aceites de silicona disponibles en el mercado adecuados incluyen los intervalos de fluidos de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

Los aceites blancos disponibles en el mercado adecuados incluyen aceites blancos Witco™ de CROMPTON CORPORATION.

65 Si la dispersión de pigmentos no acuosa es una dispersión de pigmentos curable, el medio de dispersión comprende

uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido del disolvente orgánico debería ser menor del 20% en peso en base al peso total de la tinta de inyección. En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la propagación de la tinta de inyección sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de inyección no contiene agua.

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

En el caso de una tinta de inyección curable, el medio de dispersión consiste preferiblemente en monómeros y/u oligómeros.

Monómeros y oligómeros

Puede usarse cualquier monómero y oligómero como un compuesto curable para la tinta de inyección curable. También puede usarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden tener diferentes grados de funcionalidad y puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección por chorro puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Puede usarse cualquier método de polimerización por radicales convencional, sistema de fotocurado que usa generadores de fotoácidos o fotobases o copolimerización alternante de foto-inducción. En general, se prefiere la polimerización por radicales y la polimerización catiónica y también pueden emplearse la copolimerización alternante de foto-inducción que no necesita el uso un iniciador. Además, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

La polimerización catiónica es superior en eficacia debido a la ausencia de inhibición de la polimerización por oxígeno, sin embargo es caro y lento, especialmente en condiciones de humedad relativa alta. Si se usa la polimerización catiónica, se prefiere usar un compuesto epoxi junto con un compuesto de oxetano para aumentar la velocidad de polimerización. La polimerización por radicales es el proceso de polimerización preferido.

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Los particularmente preferidos para su uso como un compuesto curable por radiación en la tinta de inyección curable por radiación son monómeros de acrilato monofuncionales y/o plurifuncionales, oligómeros o prepolímeros, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxi-etilftálico, ácido 2-acriloxi-etil-2-hidroxi-etil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltricyclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltricyclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolmorfolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isoocilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo y acrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado.

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.

Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.

5 Otros acrilatos con una funcionalidad aún superior incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

Además, los metacrilatos que corresponden con los acrilatos mencionados anteriormente pueden usarse con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.

Además, las tintas de impresión por inyección de tinta pueden contener también oligómeros polimerizables. Ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno, β -metilestireno, *p*-metil- β -metilestireno, α -metilestireno y *p*-metoxi- β -metilestireno.

20 Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno, α -metil-1-vinilnaftaleno, β -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

Ejemplos adecuados de compuestos de *N*-vinilo heterocíclico son *N*-vinilcarbazol, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilindol, *N*-vinilpirrol, *N*-vinilfenotiacina, *N*-vinilacetanilida, *N*-viniletilacetamida, *N*-vinilsuccinimida, *N*-vinilftalimida, *N*-vinilcaprolactama y *N*-vinilimidazol.

El compuesto polimerizable catiónicamente de la tinta de inyección por chorro puede ser uno o más monómeros, uno o más oligómeros o una combinación de los mismos.

30 Ejemplos adecuados de compuestos curables catiónicamente pueden encontrarse en *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47 (1984) por J. V. Crivello.

El compuesto curable catiónico puede contener al menos una olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterociclo, aldehído, lactama o grupo éster cíclico.

35 Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/o epóxidos de oligómeros, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de *N*-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

40 El monómero catiónicamente polimerizable puede ser mono-, di- o multifuncional o una mezcla de los mismos.

Los compuestos curables catiónicos adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se indican en el "Handbook of Epoxy Resins" de Lee y Neville, McGraw Hill Book Company, Nueva York (1967) y en "Epoxy Resin Technology" de P. F. Bruins, John Wiley y Sons Nueva York (1968).

45 Ejemplos de compuestos curables catiónicos que tienen al menos un grupo epoxi incluyen 1,4-butanodiol diglicidil éter, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, 2-bifenil glicidil éter, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epíclorhidrina-bisfenol S, estirénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epíclorhidrina-bisfenol F y A y novolacs epoxidizados.

50 Los compuestos epoxi adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxido alicíclico, poliglicidil éster de ácido polibásico, poliglicidil éter de poliol, poliglicidil éter de polioxialquilenglicol, poliglicidil éster de poliol aromático, poliglicidil éter de poliol aromático, compuesto de poliepoxi uretano y poliepoxi polibutadieno.

55 Ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilo tales como glicoles, polioles o éter vinílicos, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato; adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo); bisepóxido de limoneno; diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.

60 Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen etil vinil éter, *n*-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, *p*-metilfenil vinil éter, *p*-metoxifenil vinil éter, α -metilfenil vinil éter, β -metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, *n*-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-(viniloxi)butil benzoato, bis[4-(vinil oxo)butil]adipato, bis[4-(vinil oxo)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-

(viniloxi)butil]isofталato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodiil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofталato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenilen)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

Ejemplos adecuados de compuestos de oxetano que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis[3-etil-3-oxetanil metoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis ([1-etil(3-oxetanil)]metil) éter, 3-etil-3-(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisilil propoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(*p*-metoxi-fenil)-oxetano.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros que pueden usarse en las composiciones curables por radiación y catiónicamente son acrilatos de éter vinílico tales como aquellos descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado en este documento por referencia. Los compuestos particularmente preferidos son 2-(2-viniloxietoxi)etil (met)acrilato, más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Iniciadores

Preferiblemente, la tinta de inyección curable también contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en las tintas de inyección curables puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

El/Los iniciador(es) térmico(s) adecuado(s) para utilizarse en la tinta de inyección curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoílo, 2,2-bis (terc-butilperoxi)-butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 2,5-bis (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metiletil)-benceno, 1,1-bis (terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, isopropil carbonato de terc-butilperoxi, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroílo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato potásico.

El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de las especies de iniciación, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y los cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales por lo que también inducen la reticulación.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En dichos casos se prefiere usar dos tipos de fotoiniciador juntos.

También puede usarse una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, un fotoiniciador y un iniciador térmico.

Un iniciador de tipo Norrish I preferido se selecciona 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 α -halofenilgioxalatos.

Se selecciona un iniciador Norrish de tipo II preferido de entre el grupo consistente en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Se selecciona un co-iniciador preferido de entre el grupo consistente en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, los tioles heterocíclicos y el ácido 4-dialquilamino-benzoico se prefieren particularmente como co-iniciador.

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

Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil 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 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

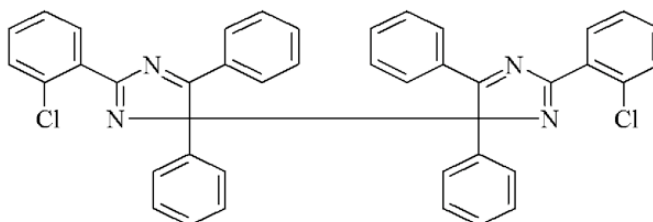
SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd.

5 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 adecuados son sales de arildiazonio, sales de diarylodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

10 La tinta de inyección curable puede contener un sistema fotoiniciador que contenga uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que absorban luz y transfieran energía al fotoiniciador o fotoiniciadores. Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotorreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, coumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno. La cantidad del sensibilizador es, en general, de entre el 0,01 y el 15% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 5% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección curable.

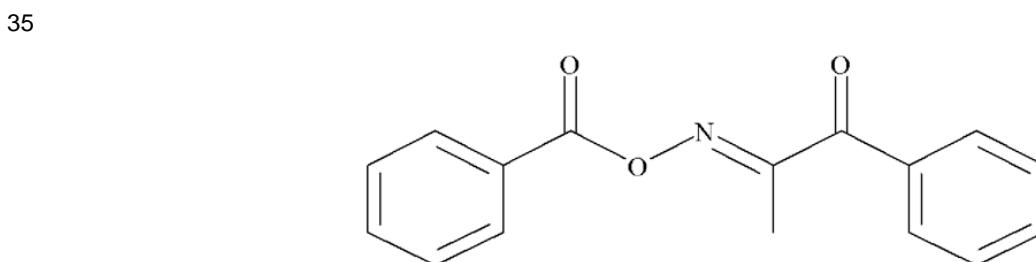
20 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable puede contener, además, co-iniciadores. Se conoce, por ejemplo, la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima, y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Puede conseguirse un aumento adicional de la sensibilidad añadiendo dibenzalacetona o derivados de aminoácidos. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es, en general, de entre el 0,01 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 10% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección curable.

25 Un sistema iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl,8Cl)4,4'-Bi-4H-imidazol que corresponde con la fórmula química :



30 en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercapto benzoxazol.

Otro tipo preferido de iniciador es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene la fórmula química:



40 Una cantidad preferida de iniciador es del 0,3-50% en peso con respecto al peso total del líquido curable y más preferiblemente del 1-15% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección por chorro curable.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefiere usar dos tipos de foto-iniciador juntos.

45 Inhibidores

La tinta de inyección curable por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de

(met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

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.

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 tinta.

Aglutinantes

Preferiblemente, las composiciones de tinta de inyección no acuosas 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.

Ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, rosinas, ésteres de rosinas, rosinas modificadas y resinas de rosinas 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.

La cantidad de resina aglutinante en una tinta de inyección 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 tinta de inyección.

Otros aditivos

Además de los componentes descritos anteriormente, las tintas de inyección pigmentadas pueden contener, de ser necesario, los siguientes aditivos para obtener el rendimiento deseado: aceleradores de evaporación, inhibidores de corrosión, agentes reticulantes, electrolitos solubles como ayudantes de la conductividad, agentes secuestrantes y agentes quelantes, compuestos para introducir medidas de seguridad adicionales,...

Los compuestos para introducir características de seguridad incluyen un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética. Los fluorescentes de UV y compuestos fosforescentes adecuados incluyen pigmentos luminiscentes LUMILUX™ de HONEYWELL, UVITEX™ OB de CIBAGEIGY, tintes KEYFLUOR™ y pigmentos de KEYSTONE y tintes fluorescentes de SYNTHEGEN.

Tensioactivos

La tinta de inyección 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 tinta de inyección.

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 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.).

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.

En una tinta de inyección curable, puede utilizarse como tensioactivo un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como los descritos anteriormente. 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.

Humectantes/Penetrantes

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante 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.

Preparación de una tinta de inyección pigmentada

La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

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.

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.

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

La tinta de inyección según la presente invención puede contener más de un pigmento y la tinta de inyección 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.

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

- 5 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.
- 10 La medición de la absorbancia a una longitud de onda mayor proporciona una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de dispersión puede evaluarse a partir del fenómeno de la dispersión de luz inducido por las partículas sólidas de las soluciones. Al medirla en transmisión, la dispersión de luz en tintas pigmentadas puede detectarse como una absorbancia aumentada a longitudes de onda superiores a las del pico de absorbancia del propio pigmento. La estabilidad de la dispersión puede evaluarse comparando el SSF antes y después de un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 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

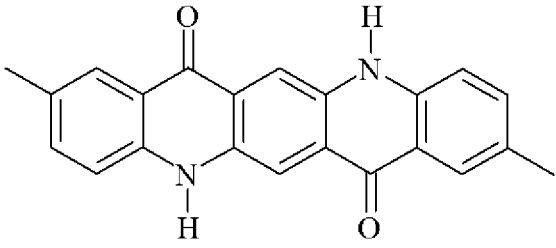
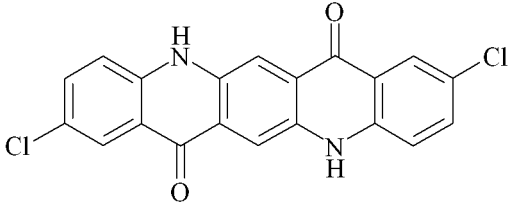
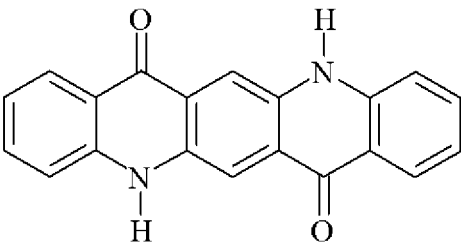
- 35 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).
- DEGDEE es dietilenglicol dietiléter de ACROS.
 SOLSPERSE™ 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.
- 40 Terc-butóxido de potasio de ACROS.
 Metil-4-(bromometil)benzoato de ACROS.
 1,4-butanosultona de ACROS.
 Tridodecilamina de ACROS.
 Dietil-5-(hidroximetil)isofalato de ALDRICH.
- 45 Cloruro de tionilo de ACROS.
 N,N-dimetil-N-octadecilamina de ACROS.
 DPGDA™ es diacrilato de dipropilenglicol, disponible a través de CYTEC SURFACE SPECIALTIES.
 PR122 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 122 para el cual se usó Ink Jet Magenta™ E02VP2621 de CLARIANT.
- 50 PV19 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Violet 19, para el cual se usó Hostaperm Red™ E5B02 de CLARIANT.
 PR202 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 202, para el cual se usó CINQUASIA MAG RT235D de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
 PV19/PR202 es la abreviatura empleada para un cristal mixto de C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 202, para el cual se usó Chromophtal™ Jet Magenta 2BC de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
- 55 PO71 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Orange 71, para el cual se usó Cromophtal™ DPP Orange TR de Ciba Specialty Chemicals.
 PR170 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 170, para el cual se usó NOVOPERM RED F6RK de CLARIANT BENELUX NV.
- 60 PR184 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 184, para el cual se usó PERMANENT.
 DPP/Quinacridona es la abreviatura empleada para un cristal mixto de un pigmento de cristal mixto de

dicetopirrolpirrol /quinacridona, para el cual se usó Chromophtal™ Magenta ST de CIBA SPECIALTY CHEMICALS. PR254 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.

5 PR255 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 255, para el cual se usó Irgazin™ DPP SCARLET EK de Ciba Specialty Chemicals.

La estructura química de pigmentos de quinacridona se lista en la Tabla 2.

10 **Tabla 2**

PR122	
PR202	
PV19	

Métodos de medición

1. Medición de SSF

15 El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia seleccionada para un tinte de inyección magenta fue de 650 nm.

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

25

Tabla 3

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

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

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 inferior a 35%.

3. Tamaño de partícula medio

15 El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento en una tinta de inyección se determinó con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta o dispersión se diluyó, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son : 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

20 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 de alrededor de 100 nm. Se considera que la tinta de inyección es una dispersión de pigmento estable si el tamaño de partícula permanece inferior a 200 nm tras un tratamiento térmico de 7 días a 80°C.

4. Viscosidad

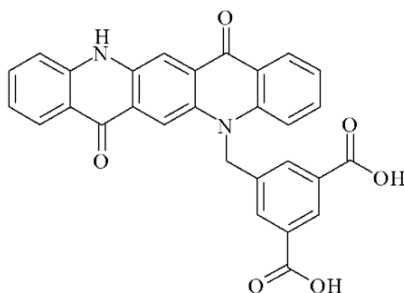
25 La viscosidad de las tintas de inyección se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25°C y una velocidad de cizallamiento de 15 RPM.

30 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de los derivados de quinacridona de acuerdo con la presente invención.

35 Síntesis del derivado de quinacridona QAD-1

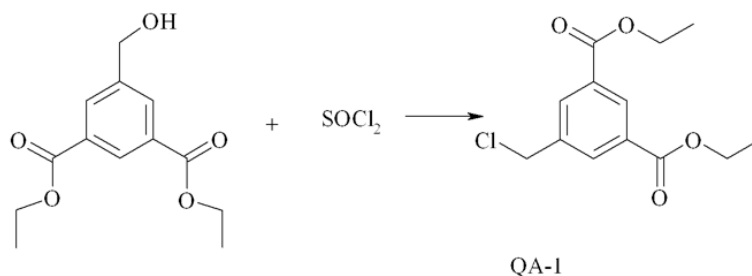
El derivado de quinacridona QAD-1 se representa por la Fórmula:



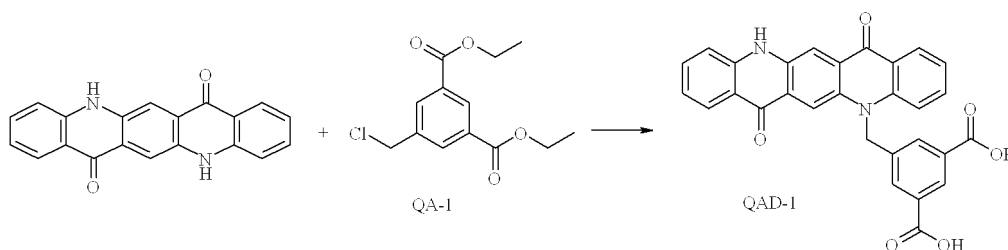
40

QAD-1

La síntesis del sinergista de dispersión QAD-1 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



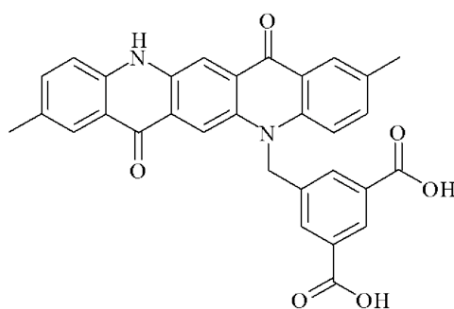
5 Se disolvieron 25 g (0,1 mol) de isoftalato de dietil-5-(hidroximetilo) en una mezcla de 100 ml de cloruro de metileno y 0,3 g dimetilacetamida (catalizador). Se añadieron gota a gota 19,6 g (0,165 mol) de cloruro de tionilo y la mezcla se agitó durante la noche. Después de este periodo, la mezcla se enfrió en un baño de hielo y se añadieron 150 ml de etanol. Aunque el cloruro de metileno se evaporó a presión reducida apareció un sólido. Este producto sólido QA-1 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de etanol. El rendimiento fue del 86%.



10 Se disolvieron 31,0 g (0,1 mol) de pigmento secado PV19 en 500 ml de dimetilsulfóxido por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul hasta alrededor de 70°C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) del compuesto QA-1. La etapa de la alquilación se llevó a cabo después de 2 horas y el producto se hidrolizó por adición de 72,4 g (0,4 mol) de metilato de sodio y 200 ml de agua. Después de 1 hora, se enfrió la mezcla hasta
15 alrededor de 50°C y el pigmento se precipitó con acetona (alrededor de 1000 ml). Se filtró el precipitado y se lavó con acetona. Se disolvió este producto sólido en 1000 ml de agua y la forma ácida se precipitó por adición de un exceso de ácido hidrocórico concentrado. El sinergista de dispersión QAD-1 se filtró y se lavó con agua. Rendimiento : 85%.

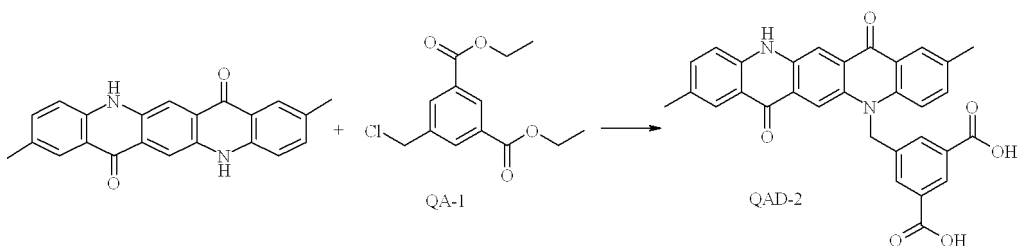
20 Síntesis del derivado de quinacridona QAD-2

El derivado de quinacridona QAD-2 se representa por la Fórmula:



QAD-2

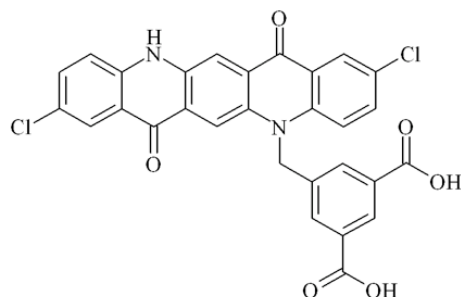
25 La síntesis del sinergista de dispersión QAD-2 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Se disolvieron 34,0 g (0,1 mol) de pigmento secado PR122 en 500 ml de dimetilsulfóxido por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul hasta alrededor de 70°C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) del compuesto QA-1. La etapa de la alquilación se llevó a cabo después de 2 horas y el producto se hidrolizó por adición de 72,4 g (0,4 mol) de metilato de sodio y 200 ml de agua. Después de 1 hora, se enfrió la mezcla hasta alrededor de 50°C y el producto se precipitó con acetona (alrededor de 1000 ml). Se filtró el precipitado y se lavó con acetona. Se disolvió el producto sólido en 1000 ml de agua y la forma ácida se precipitó por adición de un exceso de ácido hidroclicórico concentrado. El sinergista de dispersión QAD-2 se filtró y se lavó con acetona. Rendimiento : 85%.

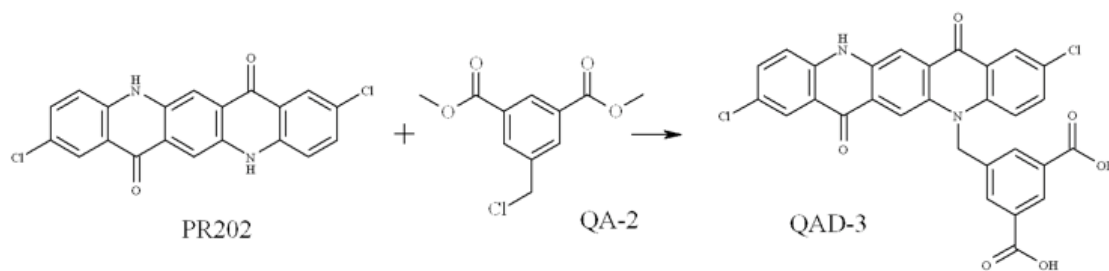
10 Síntesis del derivado de quinacridona QAD-3

El derivado de quinacridona QAD-3 se representa por la Fórmula:



QAD-3.

La síntesis del sinergista de dispersión QAD-3 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :

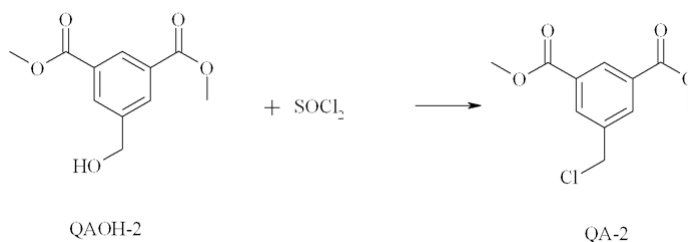


Se disolvieron 38,1 g (0,1 mol) de pigmento secado PR202 en 130 ml de dimetilsulfóxido por adición de 23 g (0,205 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul-verde hasta alrededor de 110°C durante 1 hora. A continuación, se enfrió la mezcla hasta 40°C y se añadieron 25,5 g (0,105 mol) del compuesto QA-2. La etapa de la alquilación se llevó a cabo después de 4 horas. El producto se hidrolizó por adición de 400 ml de agua y 19,5 g de hidróxido de potasio (86%) (0,3 mol) tras un calentamiento de 4 horas a 60°C. A continuación, se añadieron 75 ml de ácido hidroclicórico concentrado (0,9 mol) a la mezcla. Se filtró el sinergista de dispersión QAD-3 con agua y se lavó con agua. Rendimiento : 100%.

La síntesis de dimetil-(5-clorometil)isofalato (QA-2) se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :

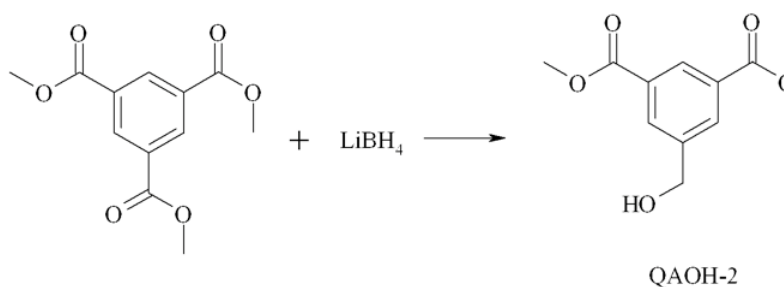
30

ES 2 443 517 T3



5 Se disolvieron 22,4 g (0,1 mol) de dimetil-(5-hidroximetil)isofalato (QAOH-2) en una mezcla de 100 ml de tolueno y 0,2 g de dimetilacetamida (catalizador). Se añadieron gota a gota 15,4 g (0,13 mol) de cloruro de tionilo y la mezcla se agitó durante 4 horas a 40°C. A continuación, se enfrió la mezcla en un baño de hielo y se añadieron 50 ml de metanol. Este producto sólido QA-2 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de metanol. Rendimiento : 58%.

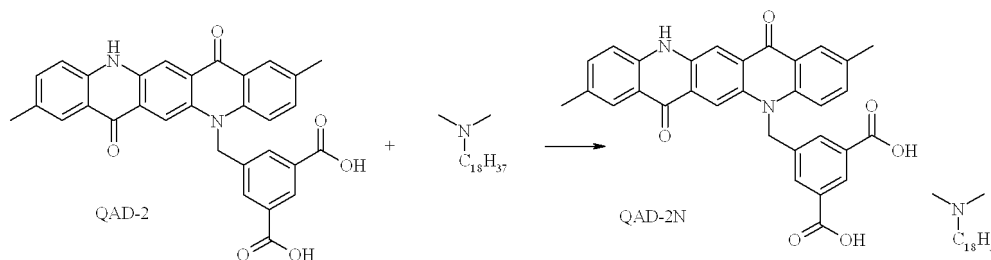
La síntesis de dimetil-(5-hidroximetil)isofalato QAOH-2 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :



10 Se disolvieron 25,2 g (0,1 mol) de trimetil-1,3,5-benzenotricarboxilato en 85 ml de acetato de metilo a 50°C. Se añadieron gota a gota 40,5 ml (0,08 mol) de borohidruro de litio 2,0 M en THF y se agitó la mezcla durante 3 horas a 50°C. A continuación, se añadieron 5,3 g de ácido acético (0,088 mol) y 3 ml de agua. Se evaporaron el acetato de metilo y THF y se añadieron 50 ml de agua y 50 ml de n-hexano. El producto QAOH-2 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de agua y n-hexano. Rendimiento : 63%.

Síntesis del derivado de quinacridona QAD-2N

20 La síntesis del sinergista de dispersión QAD-2N se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :



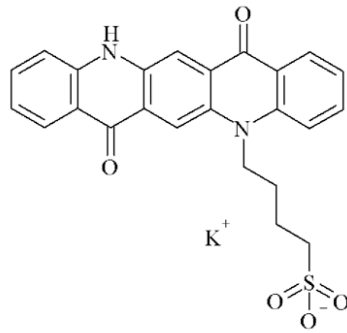
25 Se suspendieron 51,9 g (0,1 mol) del sinergista de dispersión QAD-2 en una mezcla de 200 ml de metanol, 200 ml de cloruro de metileno y 100 ml de agua. Se añadieron 74,25 (0,25 mol) de N,N-dimetil-N-octadecilamina y la mezcla se agitó durante 3 días a temperatura ambiente. Después de 3 días, el cloruro de metileno se evaporó a vacío y el sinergista de dispersion QAD-2N se filtró y se lavó con una mezcla de agua/metanol (1/1). Rendimiento : 60%.

EJEMPLO 2

30 Este ejemplo ilustra que se obtuvieron dispersiones de pigmento estables de pigmentos de quinacridona para uso en tintas de inyección basadas en disolvente usando un derivado de quinacridona que contiene dos grupos ácido carboxílico como sinergista de dispersión.

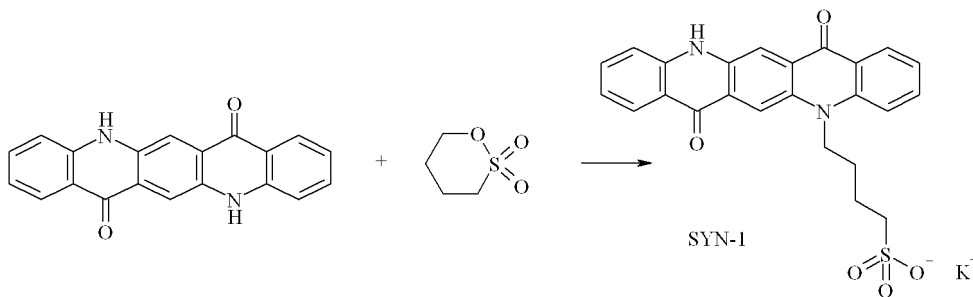
Síntesis del sinergista de dispersión comparativo SYN-1

35 Se utilizó el compuesto SYN-1 con una estructura de quinacridona, pero con un grupo sal de ácido sulfónico, como sinergista de dispersión comparativo.



SYN-1

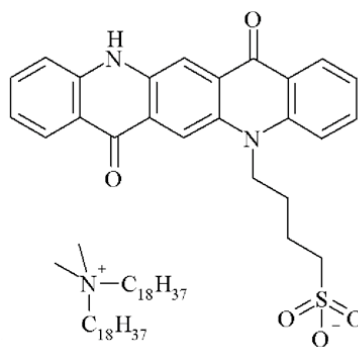
La síntesis del sinergista de dispersión SYN-1 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :



5 Se calentaron 31,2 g (0,1 mol) del pigmento PV19 en 210 ml de dimetilsulfóxido hasta alrededor de 80°C. Se disolvió la suspensión magenta por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se añadieron 13,6 g (0,1 mol) de 1,4-butanodisulfona y 1,7 g (0,01 mol) de yoduro de potasio a la solución azul y la mezcla se calentó durante 4
10 horas. A continuación, se enfrió la mezcla y el sinergista de dispersión SYN-1 se precipitó por adición de 210 ml de metanol. El sinergista se filtró y se lavó con metanol. Rendimiento : 60%.

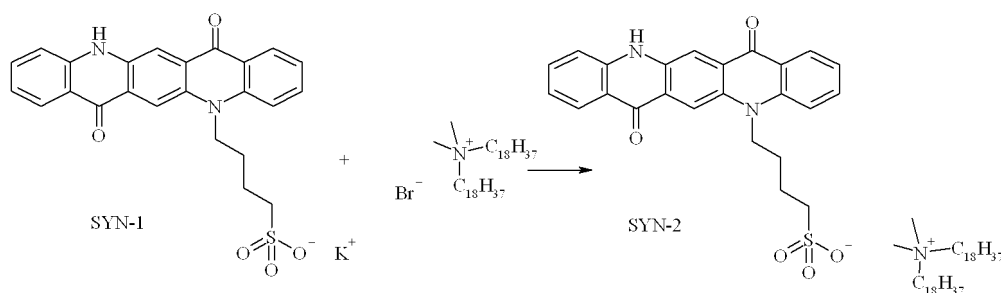
Síntesis del sinergista de dispersión comparativo SYN-2

15 Se utilizó el compuesto SYN-2 con una estructura de quinacridona, pero con un grupo sal de ácido sulfónico, como sinergista de dispersión comparativo.



SYN-2

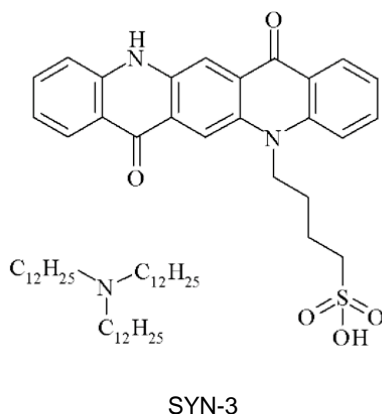
20 La síntesis del sinergista de dispersión SYN-2 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :



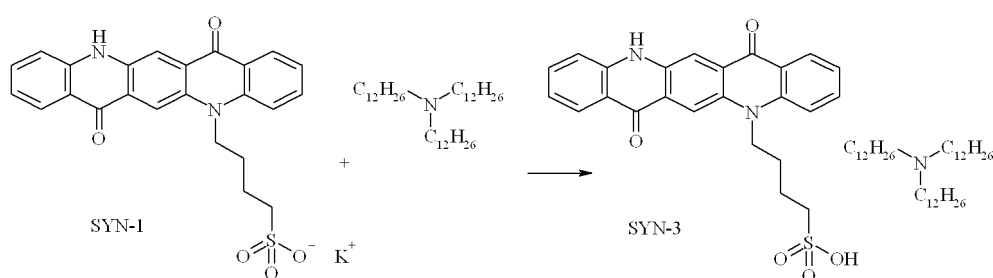
5 Se calentó una solución de 48,7 g (0,1 mol) del sinergista de dispersión SYN-1 en 500 ml de agua hasta alrededor de 70°C. A esta solución se le añadieron 63 g (0,1 mol) de dimetil dioctadecil bromuro de amonio y tras 15 minutos apareció un precipitado. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y el precipitado se filtró y se lavó con metanol. Rendimiento : 70%.

Síntesis del sinergista de dispersión comparativo SYN-3

10 Se utilizó el compuesto SYN-3 con una estructura de quinacridona, pero con un grupo sal de ácido sulfónico, como sinergista de dispersión comparativo.



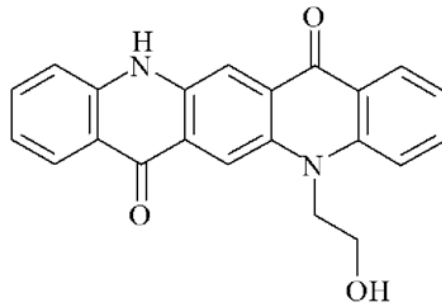
15 La síntesis del sinergista de dispersión SYN-3 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis :



20 Se calentó una solución de de 48,7 g (0,1 mol) del sinergista de dispersión SYN-1 en 500 ml de agua hasta alrededor de 70°C. A continuación, se añadieron 52,2 g (0,1 mol) de tridodecilamina y la mezcla se calentó durante 15 minutos. Después de este periodo, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron gota a gota 41,6 ml (0,5 mol) de ácido hidroclicóric. El producto se precipitó en forma de un aceite. Durante la noche el aceite se convirtió en un producto sólido. Este sinergista se filtró y se lavó con agua. Rendimiento : 61%.

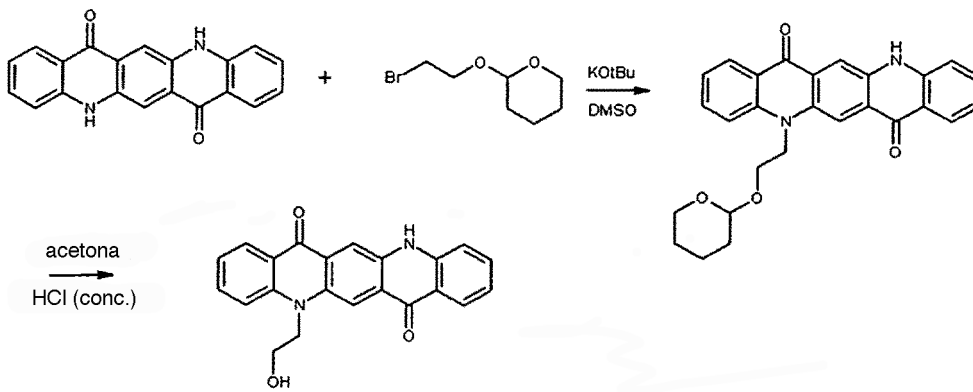
25 Síntesis del sinergista de dispersión comparativo SYN-4

Se utilizó el compuesto SYN-4 con una estructura de quinacridona, pero con un grupo hidroxietilo, como sinergista de dispersión comparativo.



SYN-4

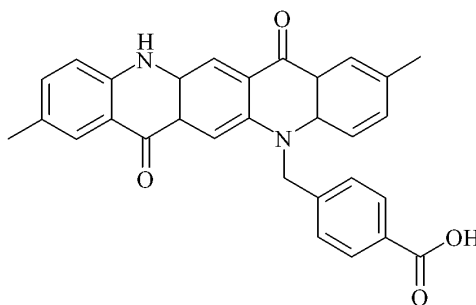
5 Esquema de síntesis de SYN-4 :



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

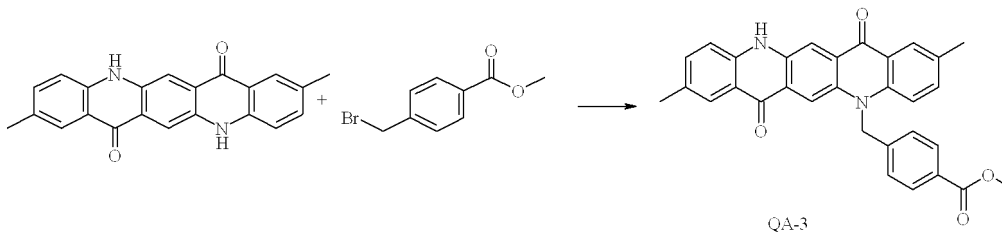
15 Síntesis del sinergista de dispersión comparativo SYN-5

20 Se utilizó el compuesto SYN-5 con una estructura de quinacridona, pero sustituido con un solo grupo sal de ácido carboxílico, como sinergista de dispersión comparativo.

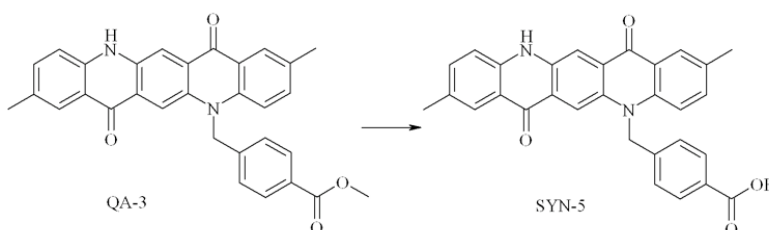


SYN-5.

25 La síntesis del sinergista de dispersión SYN-5 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



5 Se disolvieron 34 g (0,1 mol) del pigmento PR122 en 500 ml de dimetilsulfóxido por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul hasta alrededor de 70°C y a continuación se añadieron 22,8 g (0,1 mol) de metil-4-(bromometil)benzoato. La mezcla se enfrió tras 2 horas y el producto se precipitó, se filtró y se lavó con metanol. Rendimiento : 65%.



10 La formación del sinergista de dispersión SYN-5 se realizó hidrolizando el compuesto QA-3. Esta reacción se llevó a cabo durante un calentamiento a reflujo de 48,8 g (0.1 mol) del compuesto QA-3 en una mezcla de etanol y 50 ml (0,5 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Después de 1 hora, la mezcla se enfrió, el precipitado se filtró y se lavó con agua. El precipitado se mezcló en 1 l de agua y la forma ácida se realizó por adición de 50 ml (0,6 mol) de ácido hidroclórico concentrado. Se filtró el sinergista de dispersión SYN-5 y se lavó con agua y etanol. Rendimiento : 71%.

15 Preparación de dispersiones de pigmento

20 Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma manera para obtener una composición tal como se describe en la Tabla 4, excepto que se utilizaron diferentes pigmentos y sinergistas de dispersión. Cuando no se utilizó el sinergista de dispersión, se usó una concentración de pigmento de 5,00% en peso en lugar de 4,50% en peso.

Tabla 4

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

25 Se preparó una dispersión de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico Solsperse™ 32000, 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 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 ml 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.

30 Utilizando el método descrito anteriormente, se prepararon las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-10 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 y INV-10 según la Tabla 5.

35 **Tabla 5**

Dispersión de pigmento	Pigmento	Sinergista de dispersión
------------------------	----------	--------------------------

COMP-1	PV19	ninguno
COMP-2	PV19	SYN-1
COMP-3	PV19	SYN-2
COMP-4	PV19	SYN-3
COMP-5	PV19	SYN-4
COMP-6	PV19	SYN-5
COMP-7	PR202	ninguno
COMP-8	PR209	ninguno
COMP-9	PV19/PR202	ninguno
COMP-10	PR122	ninguno
INV-1	PV19	QAD-1
INV-2	PV19	QAD-2
INV-4	PV19	QAD-2N
INV-5	PV19	QAD-3
INV-6	PR202	QAD-3
INV-7	PR209	QAD-3
INV-8	PR209	QAD-1
INV-9	PV19/PR202	QAD-3
INV-10	PR122	QAD-3

Evaluación de dispersiones de pigmento

5 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 7 días a 80°C. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Muestra	Sinergista de dispersión	Tamaño de partícula (nm)	Aumento del tamaño de partícula en %	SSF (sin tratamiento térmico)	Pérdida de SSF en % tras 7 días/80°C
		Valor inicial	7 días/80°C		
COMP-1	ninguno	96	168%	250	91%
COMP-2	SYN-1	112	94%	314	91%
COMP-3	SYN-2	121	114%	136	79%
COMP-4	SYN-3	114	96%	63	54%
COMP-5	SYN-4	164	35%	97	67%
COMP-6	SYN-5	74	51%	114	26%
COMP-7	ninguno	170	159%	46	61%
COMP-8	ninguno	77	65%	202	72%
COMP-9	ninguno	91	152%	48	38%
COMP-10	ninguno	301	57%	36	56%
INV-1	QAD-1	76	4%	114	8%
INV-2	QAD-2	80	0%	122	7%

INV-4	QAD-2N	83	2%	100	6%
INV-5	QAD-3	69	4%	96	0%
INV-6	QAD-3	135	0%	103	13%
INV-7	QAD-3	80	1%	117	14%
INV-8	QAD-1	78	33%	105	24%
INV-9	QAD-3	77	0%	142	26%
INV-10	QAD-3	167	0%	74	0%

Se observó una estabilidad de dispersión deficiente en caso de las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-10, lo que se ilustra por una fuerte disminución del valor SSF y un aumento del tamaño de partícula del pigmento. Por otro lado, todas las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-10 tuvieron una estabilidad de dispersión mejorada.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que el derivado de quinacridona también puede usarse ventajosamente en dispersiones de pigmento y tintas de inyección curables por radiación.

Preparación y evaluación de dispersiones de pigmento

Las dispersiones de pigmento se prepararon de la misma manera para obtener la composición tal como se describe en la Tabla 7, excepto que se usó un sinergista de dispersión o no. Cuando no se utilizó el sinergista de dispersión, se usó una concentración de pigmento de 5,00% en peso en lugar de 4,50% en peso.

Tabla 7

% en peso del componente	Dispersión UV-1	Dispersión UV-2
PV19/PR202	5,00	4,50
QAD-3	---	0,50
Solsperse™ 32000	5,00	5,00
DPGDA™	90,00	90,00

La dispersión de pigmento UV-2 se preparó mezclando 0,90 g del pigmento PV19/PR202, 3,33 de una solución al 30% del dispersante polimérico Solsperse™ 32000 en DPGDA™, 0,10 g del dispersante polimérico QAD-3 y el resto del monómero DPGDA™ 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 ml 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.

El factor de separación espectral SSF y el tamaño de partícula medio se determinaron para evaluar la calidad de dispersión y se volvieron a determinar estos valores tras un tratamiento térmico de 7 días a 80°C. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Dispersiones de pigmento	Tras la preparación		Tras 7 días a 80°C	
	SSF	Tamaño de partícula	Pérdida de SSF en %	Aumento del tamaño de partícula en %
UV-1	54	103 nm	56	128%
UV-2	48	95 nm	0	10%

La Tabla 8 muestra claramente que la calidad y estabilidad de dispersión de la dispersión de pigmento comparativa UV-1 que contiene el sinergista de dispersión han disminuido en comparación con la dispersión de la presente invención UV-2.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra que el derivado de quinacridona también puede usarse ventajosamente para preparar dispersiones no acuosas no solo de cristales mixtos de dicetopirrolopirrol y de quinacridona, pero también, sorprendentemente, de pigmentos de dicetopirrolopirrol (pigmentos DPP).

Preparación y evaluación de una tinta de inyección no acuosa que contiene un pigmento DPP

Se preparó una mezcla de molienda utilizando 15% en peso del pigmento PR254, 15% en peso del dispersante polimérico Solsperse™ 39000 y 1,5% en peso del derivado de quinacridona QAD-3 en DEGDEE como disolvente de dispersión. A continuación, se molió la mezcla de molienda, con refrigeración, mediante un NETZSCH™ LABSTAR1 que tenía un volumen lleno en un 50% de perlas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de molienda de circonio con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.) y con un tiempo de residencia de 45 minutos. La dispersión así preparada tuvo una viscosidad de 23 mPa.s. La tinta de inyección INV-11 se preparó de manera a obtener una composición tal y como se describe en la Tabla 9 añadiendo 65 partes en peso de DEGDEE a 35 partes en peso de la mezcla de molienda, con agitación a temperatura ambiente.

Tabla 9

% en peso del componente	INV-11
PR254	5,00
QAD-3	0,30
Solsperse™ 39000	5,00
DEGDEE	89,70

La tinta de inyección de la presente invención INV-11 tuvo un valor de SSF de 40 y un tamaño de partícula medio de 119 nm.

Preparación y evaluación de dispersiones de pigmento no acuosas que comprenden un pigmento de DPP/quinacridona

Se prepararon dos dispersiones de pigmento concentradas de la misma manera a fin de obtener una composición como se describe en la Tabla 10, excepto que se utilizó o no el sinergista de dispersión QAD-3.

Tabla 10

% del componente	COMP-11	INV-12
DPP/quinacridona	15,00	15,00
QAD-3	---	1,50
Solsperse™ 39000	15,00	15,00
DEGDEE	70,00	68,50

Se preparó una mezcla de molienda utilizando 15% en peso del pigmento PR254, 15% en peso del dispersante polimérico Solsperse™ 39000 y opcionalmente 1,5% en peso del derivado de quinacridona QAD-3 en DEGDEE como disolvente de dispersión. A continuación, se molió la mezcla de molienda, con refrigeración, mediante un NETZSCH™ LABSTAR1 que tenía un volumen lleno en un 50% de perlas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de molienda de circonio con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.) y con un tiempo de residencia de 45 minutos.

Las dispersiones de pigmento no acuosas comparativas COMP-11 tuvieron una viscosidad de 3.821 mPa.s, mientras que las dispersiones de pigmento no acuosas de la presente invención INV-12 tuvieron una viscosidad de 29 mPa.s.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra que tintas de inyección no acuosas de alta calidad y estabilidad de dispersión pueden prepararse utilizando un derivado de quinacridona en combinación con un pigmento de dicetopirrolopirrol. Otros

pigmentos, tales como pigmentos de Naftol AS, no pudieron dispersarse por el derivado de quinacridona.

Preparación y evaluación de una tinta de inyección no acuosa

- 5 Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma manera para obtener una composición tal como se describe en la Tabla 11, excepto que se utilizaron diferentes pigmentos y sinergistas de dispersión. Cuando no se utilizó el sinergista de dispersión QAD-3, se usó una concentración de pigmento de 5,00% en peso en lugar de 4,50% en peso.

10

Tabla 11

Componente	% en peso
Pigmento	4,50
QAD-3	0,50
Solsperse™ 32000	5,00
DEGDEE	90,00

15

Se preparó una dispersión de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico Solsperse™ 32000, 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 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 ml 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.

20

Utilizando el método descrito anteriormente, se prepararon las tintas de inyección comparativas COMP-12 a COMP-17 y las tintas de inyección de la presente invención INV-13 y INV-14 según la Tabla 12.

25

Evaluación de tintas de inyección

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 7 días a 80°C. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

30

Tabla 12

Muestra	Pigmento	QAD-3	Sin tratamiento térmico		Tras 7 días a 80°C	
			SSF	Tamaño de partícula (nm)	Pérdida de SSF en %	Aumento del tamaño de partícula en %
COMP-12	PR170	No	7	666	0%	0%
COMP-13	PR184	No	7	1020	0%	0%
COMP-14	PR254	No	31	355	41%	13%
COMP-15	PO71	No	177	116	76%	164%
COMP-16	PR170	Sí	57	215	67%	11%
COMP-17	PR184	Sí	18	452	0%	0%
INV-13	PR254	Sí	104	124	28%	0%
INV-14	PO71	Sí	121	100	0%	0%

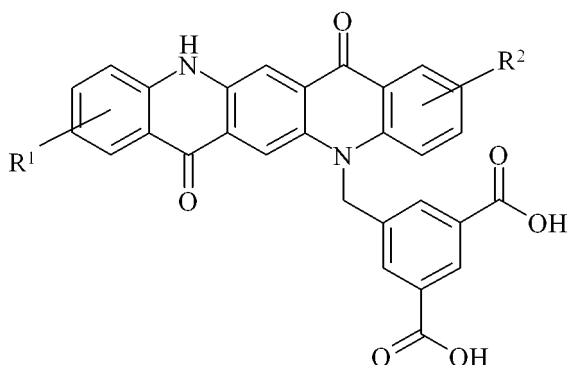
35

Se observó una calidad y/o estabilidad de dispersión deficiente en caso de las tintas de inyección comparativas COMP-12 a COMP-17 que no contienen el sinergista de dispersión o en las cuales se usó pigmentos de naftol AS. Por otro lado, las tintas de inyección de la presente invención INV-13 y INV-14 tuvieron una excelente calidad y estabilidad de dispersión.

REIVINDICACIONES

1. Derivado de quinacridona según la Fórmula (I):

5

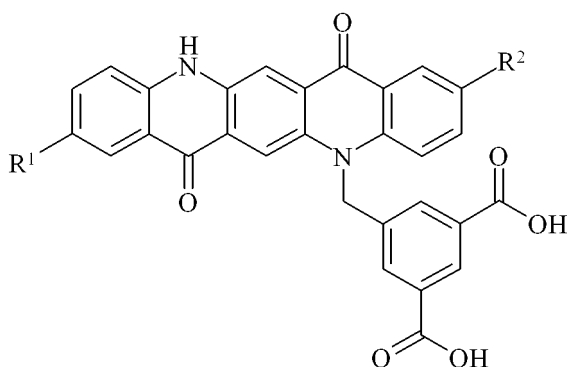


Fórmula (I)

en la que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

10

2. Derivado de quinacridona según la reivindicación 1 representado por la Fórmula (II):



Fórmula (II)

en la que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un átomo de halógeno.

15

3. Derivado de quinacridona según la reivindicación 1 ó 2, en el que el grupo alquilo se selecciona del grupo que consta de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo y un átomo de halógeno.

20

4. Derivado de quinacridona según la reivindicación 1 ó 2, en el que R¹ y R² representan un grupo cloro.

5. Dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de quinacridona y un derivado de quinacridona según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

25

6. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 5, en la que el pigmento de quinacridona se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 282 y cristales mixtos de pigmentos de quinacridona.

30

7. Dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de dicetopirrolpirrol y un derivado de quinacridona según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

8. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 7, en la que el pigmento de dicetopirrolpirrol se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 81, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de pigmentos de dicetopirrolpirrol.
- 5 9. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en la que la dispersión de pigmento es una tinta de inyección curable por radiación.
- 10 10. Conjunto de tintas de inyección no acuosas que comprende una dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.
11. Método para formar una dispersión de pigmento que comprende los pasos de :
- 15 (a) proporcionar un derivado de quinacridona según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
 (b) convertir al menos un grupo ácido carboxílico del derivado de quinacridona en un grupo sal, y
 (c) mezclar el derivado de quinacridona con un pigmento en un medio de dispersión.
12. Método según la reivindicación 11, en el que dicha sal del al menos un grupo ácido carboxílico es un grupo sal de ácido de amonio.
- 20 13. Método según la reivindicación 12, en el que el grupo sal de ácido de amonio es un grupo amonio sustituido seleccionado del grupo que consta de ${}^+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, ${}^+NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, ${}^+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, ${}^+NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, ${}^+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, ${}^+NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})$, ${}^+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$, ${}^+NH(CH_3)_2(C_8H_{17})$, ${}^+NH(C_8H_{17})_3$, ${}^+NH(C_{10}H_{21})_3$, ${}^+NH(C_{12}H_{25})_3$ y ${}^+NH(C_{18}H_{35})_3$.
- 25 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el pigmento se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 209, C.I. Pigment Red 282, cristales mixtos de pigmentos de quinacridona, C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 81, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de pigmentos de dicetopirrolpirrol.