

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 528**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/50** (2006.01)

**C09D 11/101** (2014.01)

**C09D 11/322** (2014.01)

**C09D 11/40** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2006 E 14157767 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2740773**

54 Título: **Conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables y métodos para preparar dichos conjuntos de tintas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.05.2019**

73 Titular/es:  
**AGFA NV (100.0%)  
Septestraat 27  
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:  
**CLAES, ROLAND y  
DEROOVER, GEERT**

74 Agente/Representante:  
**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 714 528 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**

Conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables y métodos para preparar dichos conjuntos de tintas.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a métodos para preparar conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables y a conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables que tienen propiedades mejoradas en cuanto a la gama de color, la calidad de dispersión y la estabilidad de dispersión.

10

Antecedentes de la invención

15

En la impresión por inyección de tinta, gotas minúsculas de líquido de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin que haya contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas a modo de imagen sobre el receptor de tinta.

20

Las composiciones de tinta de inyección incluyen típicamente los siguientes ingredientes: tintes o pigmentos, agua y/o disolventes orgánicos, humectantes tales como glicoles, detergentes, agentes espesantes, aglutinantes poliméricos, agentes de conservación etc. Se entenderá fácilmente que la composición óptima de dicha tinta depende del método de impresión por inyección de tinta usado y de la naturaleza del receptor de tinta que se imprimirá. Las composiciones de tinta pueden dividirse aproximadamente en:

25

- basadas en agua, el mecanismo de secado implica la absorción, penetración y evaporación,
- basadas en aceite, el secado implica la absorción y penetración,
- basadas en disolvente, el secado implica esencialmente la evaporación,
- fusión en caliente ("hot melt") o cambio de fases, en las que la tinta es líquida a la temperatura de eyección pero sólida a temperatura ambiente y en la que el secado se reemplaza por solidificación, y
- curables por UV, en las que el secado se reemplaza por polimerización.

30

Las tintas a base de agua presentan una serie de desventajas, tales como:

35

- (a) su necesidad de que se evapore el agua y, por tanto, de un sistema de secado de envergadura, especialmente cuando la velocidad de impresión es importante,
- (b) la tendencia que tienen grandes zonas impresas a arrugarse,
- (c) la sensibilidad de las imágenes al frote en seco y en mojado, y
- (d) la tendencia que presentan las tintas de baja viscosidad a secarse en la punta del orificio.

40

El uso de tintas basadas en disolvente puede resolver algunos de los problemas inherentes a las tintas basadas en agua, pero acarrea otros problemas, tales como la posible generación de vapores tóxicos o inflamables. Por lo tanto, se hicieron esfuerzos para mejorar las composiciones de tintas de bajo contenido en disolvente, de donde surgió el concepto de composiciones de tintas curables por radiación.

45

Las tintas de inyección pigmentadas curables por radiación contienen uno o más colorantes, compuestos polimerizables y uno o más fotoiniciadores. El iniciador absorbe la radiación, generando así un radical (polimerización por radicales libres) o un ácido (polimerización catiónica) que inicia la reacción de polimerización de los compuestos polimerizables.

50

Los colorantes en las tintas de inyección pigmentadas curables suelen ser pigmentos coloreados dado que tienen una mejor estabilidad a la luz y al ozono en comparación con tintes. La preparación de dispersiones térmicamente estables con partículas submicrométricas de pigmento coloreado resulta más difícil para tintas de inyección pigmentadas curables, especialmente cuando los pigmentos coloreados presentan una superficie no polar.

55

Con frecuencia en la actualidad se comercializan conjuntos de tintas de inyección curables 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 tintas de inyección es baja o mediocre.

60

Por lo general, los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación presentan un gama de color mediocre en comparación con los conjuntos de tintas de inyección basadas en tinte y pigmento acuoso. La gama de color representa el número de colores diferentes que pueden ser generados por un conjunto de tintas. Se conocen varios métodos para mejorar la gama de color de los conjuntos de tintas de inyección acuosas, pero presentan desventajas cuando se emplean con tintas de inyección pigmentadas curables por radiación. Por ejemplo, la combinación de pigmentos con tintes o la molienda de pigmentos hasta alcanzar un tamaño de partícula más pequeño mejora la gama de color a expensas de la estabilidad a la luz. En las tintas acuosas, esto se compensa, al

65

menos en parte, añadiendo compuestos absorbentes de UV a la tinta. Sin embargo, la incorporación de absorbentes de UV en tintas de inyección pigmentadas curables por radiación se traduce en velocidades de curado más lentas, ya que los fotoiniciadores normalmente absorben la luz ultravioleta.

5 También se puede mejorar la gama de color de los conjuntos de tintas seleccionando, emparejando y mezclando distintos pigmentos coloreados. Sin embargo, este método lleva mucho tiempo, no sólo por las numerosas combinaciones que pueden realizarse, sino también por culpa de los anteriormente mencionados problemas para preparar dispersiones curables por radiación térmicamente estables de partículas submicrométricas de pigmento coloreado. Además, un cambio de pigmento puede requerir el ajuste del (sistema) fotoiniciador debido a los grandes cambios que han tenido lugar en la absorción del pigmento en la región UV del espectro.

Objetos de la invención

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar conjuntos de tintas de inyección curables que tienen una gama de color mejoradas, requiriendo esto método sólo adaptaciones limitadas del sistema fotoiniciador, de la estabilización de dispersión y de los procedimientos de molienda.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación que ofrece una amplia gama de color y una estabilidad de dispersión elevada.

20

Estos y otros objetos adicionales de la invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Resumen de la invención

25 Se ha obtenido una excelente gama de color seleccionando el pigmento C.I. Pigment Yellow 150 para la tinta de inyección amarilla y el pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 para la tinta de inyección cian y luego proporcionando un cristal mixto del pigmento C.I. Pigment Red 202 y del pigmento C.I. Pigment Violet 19 que comprende una gran cantidad del pigmento C.I. Pigment Violet 19 para la tinta de inyección magenta.

30 Los objetos de la presente invención se han realizado mediante un método para preparar un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables que comprende una tinta de inyección cian, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección magenta, comprendiendo dicho método los pasos de:

35 a) preparar una tinta de inyección amarilla que consta de uno o más pigmentos amarillos que tienen  $ABS(Y)_{500-530} < 5$  y  $ABS(Y)_{400-500} > 60$ ,

b) preparar una tinta de inyección cian que consta de uno o más pigmentos de ftalocianina de cobre beta, y

c) preparar una tinta de inyección magenta que consta de un cristal mixto que comprende una primera quinacridona y una segunda quinacridona, seleccionándose la proporción de la primera quinacridona a la segunda quinacridona de modo que tienen  $ABS(M)_{500-530} > 20$  y  $ABS(M)_{500-600} > 60$ ,

40 en el que

$ABS(Y)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla,

$ABS(M)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta,

45  $ABS(Y)_{400-500}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla entre 400 y 500 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla, y

$ABS(M)_{500-600}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta entre 500 y 600 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta.

50 Los objetos de la presente invención se han también realizado mediante un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 1.

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

55 Divulgación de la invención

### Definiciones

60 El término "cristal mixto", que es sinónimo de "solución sólida", como se usa en la divulgación 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 "colorante", como se usa en la divulgación de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

65 El término "tinte", como se usa en la divulgación 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.

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

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

10 El término "radiación actínica", como se usa en la divulgación de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

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

#### Cristales mixtos de quinacridona

20 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  
25 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.

30 El cristal mixto adecuado para la tinta de inyección en un conjunto de tintas de inyección según la presente invención comprende una primera quinacridona y una segunda quinacridona. Las primera y segunda quinacridonas deberían estar presentes en el cristal mixto en una grande cantidad, preferiblemente, su suma debería representar al menos un 70% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso y lo más preferiblemente entre un 90% en peso y un 100% en peso del peso total del cristal mixto.

35 En una realización preferida, la primera quinacridona en el cristal mixto es una quinacridona no sustituida (= C.I. Pigment Violet 19) y la segunda quinacridona es 2,9-dicloroquinacridona (= C.I. Pigment Red 202).

En otra realización, la primera quinacridona en el cristal mixto es una quinacridona no sustituida (= C.I. Pigment Violet 19) y la segunda quinacridona es C.I. Pigment Red 122.

40 En otra realización, la primera quinacridona en el cristal mixto es una quinacridona no sustituida (= C.I. Pigment Violet 19) y la segunda quinacridona es C.I. Pigment Red 192.

La cantidad de quinacridona no sustituida en un cristal mixto se puede determinar fácilmente mediante Probe-MS.

45 El cristal mixto de quinacridona puede comprender además menores cantidades de una o más otras quinacridonas. Por ejemplo, en el caso en el que la primera quinacridona en el cristal mixto sea una quinacridona no sustituida (= C.I. Pigment Violet 19) y la segunda quinacridona sea 2,9-dicloroquinacridona (= C.I. Pigment Red 202), puede haber presentes una quinacridona sustituida con dimetilo, una quinacridona sustituida con monometilo y/o una quinacridona que tenga sólo un grupo cloro.

#### Tintas de inyección pigmentadas curables y conjuntos de tintas de inyección

55 Un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención comprende al menos una tinta de inyección curable pigmentada amarilla (Y), al menos una tinta de inyección curable pigmentada cian (C) y al menos una tinta de inyección curable pigmentada magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta de inyección curable pigmentada negra (K). Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente 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 baja densidad para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la  
60 imagen al reducir la granularidad.

65 En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables es un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación, lo más preferiblemente un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación ultravioleta.

Las tintas de inyección pigmentadas curables contienen al menos tres componentes: (i) un pigmento, (ii) un

dispersante y (iii) compuestos polimerizables. Preferiblemente, el dispersante es un dispersante polimérico.

Las tintas de inyección pigmentadas curables contienen 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 mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. 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 es preferiblemente un fotoiniciador. La tinta puede contener una combinación de iniciadores. El fotoiniciador requiere menos energía para activar 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.

La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada curable es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de eyección de entre 25 °C y 70 °C.

Las tintas de inyección pigmentadas curables también pueden contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

Preferiblemente, las tintas de inyección pigmentadas curables no contienen un componente evaporable, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico en tales tintas para mejorar la adhesión a la superficie del receptor de tinta tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada curable.

Las tintas de inyección pigmentadas curables pueden contener un sinergista de dispersión. Preferiblemente al menos la tinta de inyección magenta contiene un sinergista de dispersión.

En un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables que comprende una tinta amarilla C.I. Pigment Yellow 150 y una tinta cian que comprende un pigmento de ftalocianina de cobre beta, el cristal mixto de la tinta de inyección magenta contiene preferiblemente entre el 75% y el 95%, más preferiblemente entre el 75% y el 90% y lo más preferiblemente entre el 80% y el 85% de quinacridona no sustituida (C.I. Pigment Violet 19), como medido mediante Probe-MS.

#### Métodos para preparar un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables

El método para preparar un conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables que comprende una tinta de inyección cian, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección magenta según la presente invención comprende los pasos de:

a) preparar una tinta de inyección amarilla que consta de uno o más pigmentos amarillos que tienen  $ABS(Y)_{500-530} < 5$ , más preferiblemente  $ABS(Y)_{500-530} < 4$ , y  $ABS(Y)_{400-500} > 60$ ,

b) preparar una tinta de inyección cian que consta de uno o más pigmentos de ftalocianina de cobre beta, y

c) preparar una tinta de inyección magenta que consta de un cristal mixto que comprende una primera quinacridona y una segunda quinacridona, seleccionándose la proporción de la primera quinacridona a la segunda quinacridona de modo que tienen  $ABS(M)_{500-530} > 20$  y  $ABS(M)_{500-600} > 60$ ,

en el que

$ABS(Y)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla,

$ABS(M)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta,

$ABS(Y)_{400-500}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla entre 400 y 500 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla, y

$ABS(M)_{500-600}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta entre 500 y 600 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta.

En el método se usa preferiblemente C.I. Pigment Violet 19 como un primer pigmento de quinacridona y, preferiblemente, el método utiliza C.I. Pigment Red 202 como un segundo pigmento de quinacridona.

Preferiblemente, el método utiliza una tinta de inyección amarilla que comprende C.I. Pigment Yellow 150, más preferiblemente C.I. Pigment Yellow 150 es el único pigmento que está presente en la tinta de inyección. Cuando están presentes otros pigmentos, preferiblemente al menos un 60% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso y lo más preferiblemente al menos un 90% en peso de los pigmentos se compone de C.I. Pigment Yellow 150.

Pigmentos

5 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.

10 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300  $\mu\text{m}$  y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150  $\mu\text{m}$ .

15 Preferiblemente, la cantidad del pigmento en la tinta de inyección se encuentra entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, preferiblemente entre el 1% en peso y el 10 en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada curable.

El pigmento cian es un pigmento de ftalocianina de cobre beta, tal como C.I. Pigment Blue 15:3 y C.I. Pigment Blue 15:4, lo más preferiblemente el pigmento de ftalocianina de cobre beta es C.I. Pigment Blue 15:4.

20 La tinta de inyección amarilla comprende preferiblemente al menos C.I. Pigment Yellow 150 como pigmento amarillo. Puede prepararse una combinación de C.I. Pigment Yellow 150 con otro pigmento amarillo, tal como un pigmento amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139 y C.I. Pigment Yellow 180, pero lo más preferiblemente la tinta de inyección amarilla comprende sólo C.I. Pigment Yellow 150.

25 Entre los materiales de pigmento adecuados para una tinta de inyección negra curable se incluyen negros de carbón tales como Regal™ 400R, Mogul™ L, Elftex™ 320 de Cabot Co., o Carbon Black FW18, Special Black™ 250, Special Black™ 350, Special Black™ 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 150T de DEGUSSA Co., y C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11.

30 Para una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta, el negro de carbón generalmente muestra un tono negro parduzco cálido que a menudo se corrige en un tono neutro sobreimprimiendo con tinta cian y tinta magenta.

35 En una realización preferida, la tinta de inyección pigmentada curable comprende una tinta de inyección negra curable que tiene una saturación  $C^*$  no superior a 4,0. Esta tinta, que puede denominarse tinta de inyección negra neutra, se obtiene añadiendo una cantidad más pequeña de al menos un segundo pigmento diferente del negro que tenga un máximo de absorción entre 500 y 800 nm. El segundo pigmento diferente del negro es, preferiblemente, un pigmento de ftalocianina de cobre, pero puede ser un pigmento de quinacridona o una mezcla de un pigmento de ftalocianina de cobre y un pigmento de quinacridona. Lo más preferiblemente, el pigmento de ftalocianina de cobre y/o el pigmento de quinacridona son los mismos pigmentos que los pigmentos utilizados en la tinta de inyección cian y en la tinta de inyección magenta, respectivamente. Al usar los mismos pigmentos, no se crea una absorción adicional, lo cual podría reducir la velocidad de curado.

Dispersantes

45 Los dispersantes usados en las tintas de inyección pigmentadas curables son dispersantes poliméricos. Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes copoliméricos adecuados para usarse en dispersiones de pigmento según la presente invención presentan las siguientes composiciones de polímero:

- 50
- 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),
- 55
- 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
- 60
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

65 Los dispersantes poliméricos adecuados para usarse en tintas de inyección pigmentadas curables 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.

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).

5 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.

10 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).

15 Los dispersantes poliméricos (tintas) adecuados también 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.

20 Los métodos de polimerización por adición adecuados para preparar dispersantes poliméricos incluyen la 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,
- 25 • MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia,
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto),
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).

30 Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen:

- GTP: polimerización por transferencia de grupo,
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo),
- Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica, y
- 35 • Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

40 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.

45 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.

50 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.

55 Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe en los documentos WO 2005012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 200501768454 (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.

60 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 radicálicas (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 desproporcionación) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

65





monosustituido activo hidrogenado tal como poliéster, con un compuesto que contiene dos átomos de hidrógeno activos (tal como un poliéter) que sirve como reticulante, en el que los isocianatos residuales son transformados en carbamatos o urea con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos y un anillo nitrogenado.

5 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.

10 Algunos estabilizadores de pigmentos adecuados se describen también en los documentos DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), PCT/GB95/02501, US 5085689 (BASF) y US 2303376 (FUJITSU ISOTEC).

15 Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente en la dispersión de pigmento 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, y también pueden usarse las sales de los dispersantes iónicos.

20 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.

25 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 peso Mw inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

30 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:

- 35 • dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de DEGUSSA,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™, de ISP,
- 40 • dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

45 Entre los dispersantes poliméricos particularmente preferidos para tintas de inyección curables se incluyen los dispersantes Solsperse™, de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH.

50 Los dispersantes particularmente preferidos para tintas de inyección curables son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON.

El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento, en la tinta de inyección pigmentada curable.

#### 55 Sinergistas de dispersión

Un sinergista de dispersión se utiliza para mejorar la calidad y estabilidad de dispersiones pigmentadas y tintas de inyección.

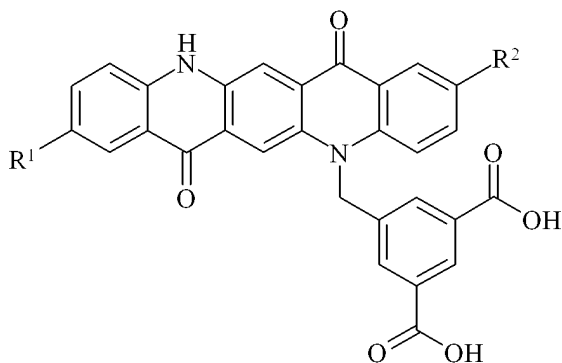
60 Una o más de las tintas de inyección pigmentadas curables del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención puede(n) contener un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de dispersión.

65 El sinergista de dispersión suele componerse de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión a menudo muestra una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la

parte aniónica del sinergista de dispersión.

La tinta de inyección magenta curable del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención contiene un sinergista de dispersión.

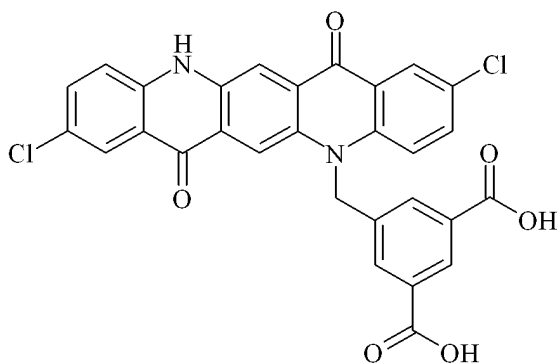
- 5 Un sinergista de dispersión preferido usado en la tinta de inyección magenta curable es un derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (I):



- 10 Fórmula (I),

en la que cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se selecciona independientemente de entre el grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo metilo y un átomo de halógeno.

- 15 El derivado de quinacridona preferido QAD-1 corresponde a la Fórmula:



QAD-1.

- 20 También puede usarse 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, el sinergista de dispersión es una sal del derivado de quinacridona.

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

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<sup>+</sup>.

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

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.

- 5 Entre los cationes particularmente preferidos se incluyen los grupos de amonio sustituidos seleccionados del grupo que consta de  $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ ,  $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ ,  $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ ,  $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ ,  $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ ,  $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ ,  $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ ,  $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$ ,  $^+\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ,  $^+\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$ ,  $^+\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$  y  $^+\text{NH}(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_3$ .

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

Es preferible añadir el sinergista en una cantidad inferior a la del/de los 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 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

15 Algunos sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado incluyen Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000, de NOVEON. En la dispersión del pigmento Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cu-ftalocianina sulfonada, como por ejemplo Solsperse™ 5000 de NOVEON.

20 Monómeros y oligómeros

Cualquier monómero u oligómero puede usarse como compuesto curable en las tintas de inyección pigmentadas curables del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención. También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

30 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.

35 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-hidroxitilhexano, ácido 2-acrililoxietilhexahidroftálico, 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-1-etanol, acrilato de 2-hidroxi-1-propano, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acrililoxietilsuccínico, ácido 2-acrililoxietilftálico, ácido 2-acrililoxietil-2-hidroxi-1-etanol-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 tripilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, 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 dimetiloltriclodecano 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, triacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactona 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 isooctilo, 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.

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

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.

- 10 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.

- 15 Además, las tintas de inyección 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.

- 20 Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno,  $\beta$ -metilestireno, *p*-metil- $\beta$ -metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y *p*-metoxi- $\beta$ -metilestireno.

- 25 Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metil-1-vinilnaftaleno,  $\beta$ -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

- 30 Ejemplos adecuados de compuestos de N-vinilo heterocíclicos son N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilindol, N-vinilpirrol, N-vinilfenotiacina, N-vinilacetoanilida, N-viniletilacetoamida, N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol.

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

- 35 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 un grupo olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterociclo, aldehído, lactama o éster cíclico.

- 40 Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/u oligómeros, epóxidos, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de N-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

- 45 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 & Sons, New York (1968).

- 50 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 epiclorhidrina-bisfenol S, estirénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol F y A y novolacs epoxidizados.

- 55 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.

- 60 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.

- 65 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,  $\alpha$ -metilfenil vinil éter,  $\beta$ -metilisobutil vinil éter y  $\beta$ -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]isofalato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, 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.

10 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.

### 15 Iniciadores

Preferiblemente, las tintas de inyección pigmentadas curables del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables usado según la presente invención contienen también 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 pigmentadas curables puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

25 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.

35 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.

40 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,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,  $\alpha$ -haloacetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y  $\alpha$ -halofenilgloxalatos.

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.

55 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. 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

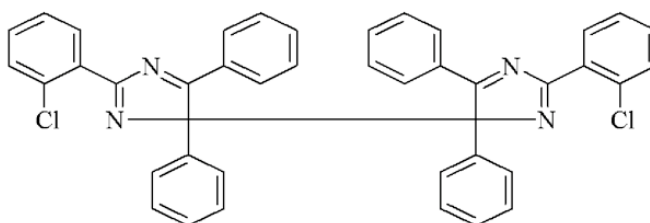
SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd.

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 catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diarilodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

10 Las tintas de inyección pigmentadas curables pueden 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 pigmentada curable.

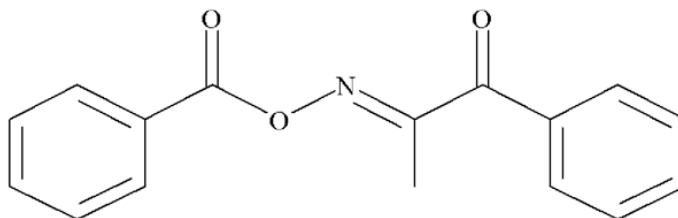
20 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, las tintas de inyección pigmentadas curables pueden contener, además, co-iniciadores. Se conoce, por ejemplo, la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima, y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. 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 pigmentada 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.

35 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 pigmentada 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

Las tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención pueden contener un inhibidor de polimerización. Entre los inhibidores de polimerización adecuados se 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.

5 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.

10 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá 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.

#### Agentes tensioactivos

15 Las tintas de inyección pigmentadas curables pueden 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 y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta.

20 Puede utilizarse como tensioactivo un compuesto fluorado o un compuesto de silicona, preferiblemente un tensioactivo reticulable. Entre los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos se incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificados 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.

#### Preparación de una tinta de inyección

30 Las tintas de inyección pigmentadas curables del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención pueden prepararse moliendo el pigmento en el medio de dispersión, preferiblemente en presencia de un dispersante polimérico.

35 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (dispersor, 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.

40 Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

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

50 La tinta de inyección pigmentada curable 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.

55 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.

60 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende de la selección del pigmento, de los medios mecánicos y de las condiciones de residencia, del 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 150 nm.

65 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.

5 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

10 densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.  
En la preparación de la tinta de inyección, se prefiere que se realicen uno o más pasos de desgasificación en algún momento para eliminar las burbujas de aire o gas de la tinta. La desgasificación se realiza preferentemente por el calor y / o presión reducida. El paso o los pasos de desgasificación se pueden realizar en la dispersión pigmentada concentrada y/o en la composición de tinta de inyección final.

15 Medios de impresión

Las tintas del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la presente invención pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

25 Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

30 A velocidades de impresión altas, las tintas deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —que puede ser de entre 25 °C y 110 °C—, una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme las pequeñas gotas necesarias, una tinta homogénea capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca...

35 El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un “proceso de impresión de pasada única”, que pueden realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

45 Medios de curado

50 Las tintas de inyección pigmentadas curables del conjunto de tintas pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, mediante curado térmico y/o mediante curado por haz de electrones. Un medio de curado por radiación preferido es la radiación ultravioleta. El curado se realiza, preferiblemente, a través de una exposición general a radiación actínica, un curado térmico general y/o un curado general por haz de electrones.

55 El medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y el líquido curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro.

60 En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio de radiación conductivo flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

65 Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.



La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando que parte de la luz emitida puede absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz intermitente. De estos, la fuente preferida es una que presente una contribución UV de una longitud de onda relativamente larga que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:

- UV-A: de 400 nm a 320 nm
- UV-B: de 320 nm a 290 nm
- UV-C: de 290 nm a 100 nm.

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado.

Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

El curado térmico puede realizarse a modo de imagen mediante el uso de un cabezal térmico, un lápiz térmico, estampado en caliente, un haz láser, etc. Si se usa un rayo láser, entonces preferiblemente se usa un láser infrarrojo en combinación con un tinte infrarrojo en la tinta curable.

#### Cálculo de la gama de color

Para evitar que la medición de la gama de color sea farragosa, se han desarrollado métodos de cálculo del volumen de gama potencial de dispositivos de color e imágenes de color. A continuación se relacionan algunas referencias importantes:

- El documento US 6633408 (KPG) divulga un método de modelización de las características espectrales de una impresión fotográfica.
- MAHY, M., Gamut calculation of colour reproduction devices. *Scottsdale, Arizona: IV Conferencia sobre Formación de Imagen en Color de la IS&T/SID*, 1995, págs. 145-150 (Volumen 4).
- SAITO R., et al., Extraction of Image Gamut Surface and Calculation of its Volume, *Scottsdale, Arizona, VIII Conferencia sobre Formación de Imagen en Color de la IS&T/SID*, 2000, págs. 330-334 (Volumen 4).

El método de cálculo de la gama de color potencial para un conjunto de tintas de inyección según la presente invención se basa en una simulación de la gama de color de un material de formación de imagen en geometría de reflexión, que puede considerarse que es producida por un cierto conjunto de colorantes en un proceso de impresión idealizado. Este proceso de impresión ideal se caracteriza por la validez de la ley de Lambert-Beer para el mezclado de colorantes dentro de la capa receptora de imagen (espectros internos) y por la aplicabilidad de la ecuación de Saunderson a fin de describir la influencia del efecto de la interfase aire (espectros externos). En una segunda etapa, se utiliza el método de triangulación de superficies para calcular el volumen de la gama de color simulada. La elección del proceso de impresión ideal facilita hacer abstracción de las limitaciones del papel, las impresoras y/o los ajustes de los controladores de impresora en cualquier proceso de impresión real, de manera que puedan compararse objetivamente dos conjuntos de tintas en función de sus propiedades espectrales.

El modelo del proceso de impresión ideal incorpora los siguientes supuestos:

1. Una distribución homogénea de colorantes (y de sus mezclas) eyectadas por chorro sobre la capa formadora de imagen, es decir, una impresión de tono continuo, como en un papel fotográfico cromogénico. No se tiene en

cuenta la estructura tramada del proceso de impresión: Se supone que todos los parches de prueba simulados representan campos planos homogéneos. Además, se supone que no hay procesos de dispersión de la luz dentro de la capa receptora de imagen, salvo la reflexión difusa ideal producida por la base de papel.

- 5 2. Se calculan mezclas y variaciones de la concentración de colorantes en/sobre la capa formadora de imagen (espectros internos) según la ley de Lambert-Beer, es decir, mediante la combinación lineal de los espectros de absorción de los colorantes en cuanto a las densidades ópticas espectrales  $D_C(\lambda)$ ,  $D_M(\lambda)$ ,  $D_Y(\lambda)$  y  $D_K(\lambda)$  de C, M, Y y K, respectivamente, que se miden inicialmente con un espectrofotómetro en modo de transmisión (es decir, soluciones líquidas de los colorantes solos en una célula de cuarzo con una concentración nominal dada).

10 Los coeficientes  $c$ ,  $m$  e  $y$  (0-100%) representan una parte relativa de la concentración nominal de los colorantes y cubren todas las combinaciones que representan la superficie del cubo CMY (es decir, el valor de al menos uno de los coeficientes  $c$ ,  $m$  e  $y$  es 0% o 100%).

15 
$$D(\lambda) = c \cdot D_C(\lambda) + m \cdot D_M(\lambda) + y \cdot D_Y(\lambda) + k \cdot D_K(\lambda)$$
  
 $c, m, y \in [0\% \dots 100\%]$

- 20 3. Además, se aplica la eliminación del componente gris, es decir, el componente gris  $k(D_C(\lambda) + D_M(\lambda) + D_Y(\lambda))$  se sustituye por la cantidad correspondiente de  $k D_K(\lambda)$ , en la que  $k$  denota el valor mínimo de entre  $c$ ,  $m$  e  $y$ .

20 
$$D(\lambda) = (c-k) \cdot D_C(\lambda) + (m-k) \cdot D_M(\lambda) + (y-k) \cdot D_Y(\lambda) + k \cdot D_K(\lambda)$$
  
 $k = \min(c, m, y)$

- 25 1. A partir de los "espectros de densidad óptica internos"  $D(\lambda)$  calculados de las mezclas de colorantes que se supone que están homogéneamente distribuidas, ha de tenerse en cuenta el efecto óptico de la interfase aire para simular con realismo el comportamiento de la imagen de reflexión (es decir, los "espectros externos"). La presencia de una interfase aire introduce dos fenómenos, concretamente 1) las reflexiones superficiales externas directas del haz lumínico entrante (factor de reflectancia  $r_s$ ) y 2) las reflexiones superficiales internas de la luz (factor de reflectancia  $r_i$ ) que ha sido reflejada de manera difusa por el sustrato (espectro de reflectancia  $R_s(\lambda)$ ) en el límite inferior de la capa formadora de imagen. La reflexión interna en la interfase aire da lugar a múltiples reflexiones ópticas dentro de la capa formadora de imagen. Todos estos efectos son tenidos en cuenta por el formalismo de Saunderson, que permite calcular espectros de reflexión externos  $R_{ext}(\lambda)$  a partir de los espectros de reflexión internos  $R_{int}(\lambda)$ :

35 
$$R_{ext}(\lambda) = r_s + \frac{(1-r_s)(1-r_i)R_{int}(\lambda)}{1-r_i R_{int}(\lambda)}$$
  

$$R_{int}(\lambda) = R_s(\lambda) \cdot 10^{-epl \cdot D(\lambda)}$$

- 40 2. La longitud de trayectoria efectiva "epl" (*effective pathlength*) describe el factor por el que se aumenta la longitud de trayectoria de la luz dentro de la capa formadora de imagen en comparación con el caso de la transmisión. Esto está motivado por razones geométricas: la luz viaja dos veces a través de la capa debido a la geometría de reflexión. Además, la longitud de trayectoria se incrementa para haces distintos al normal con respecto a la interfase. En caso de que la iluminación sea difusa, se encuentra otro factor 2 para la epl.

45 Se supone que  $r_s$ ,  $r_i$  y epl no varían con la longitud de onda  $\lambda$ . Los ajustes paramétricos empleados son:  $r_s = 0,001$  (superficie muy brillante),  $r_i = 0,6$ , epl = 2,4 (suponiendo una geometría de reflexión de 45/0). De acuerdo con el supuesto de un proceso de impresión ideal, se considera un sustrato sin absorción, es decir,  $R_s(\lambda) = 1$ .

- 50 1. A partir del conjunto de espectros de reflexión, que representan todas las combinaciones de colorantes sobre la superficie del cubo CMY, se calcula el correspondiente conjunto de coordenadas CIE  $L^*a^*b^*$  en función del observador CIE 1931 (2°) y de D50 como iluminante.

- 55 2. El conjunto de valores CIE  $L^*a^*b^*$  representa una nube ordenada de puntos de la superficie de la gama de color potencial. Para calcular el volumen delimitado por estos puntos, es decir, el volumen de gama, en primer lugar se aplica una técnica de triangulación de superficies (de tipo Delaunay), a partir de la cual se obtiene un conjunto de facetas de triángulo, que abarcan la gama de color por completo. En un siguiente paso, se define un punto arbitrariamente escogido, pero luego fijo, dentro de la nube de puntos (por ejemplo, el centro de gravedad en términos de  $L^*a^*b^*$ ) como "punto interno". Cada faceta de triángulo superficial forma junto con este "punto interno" un tetraedro, a partir del cual puede calcularse el volumen utilizando métodos estándar de análisis vectorial:

60 
$$V = 1/6 |e_1 \cdot (e_2 \times e_3)|$$

en la que  $e_1$ ,  $e_2$  y  $e_3$  denotan los vectores que conectan el anteriormente mencionado "punto interno" con cada uno de los 3 vértices de una faceta de triángulo superficial. El volumen total de la gama de color se obtiene luego

sumando los volúmenes de todos los tetraedros individuales.

Utilizando este modelo de un proceso de impresión ideal y la técnica de triangulación de la superficie de gama, puede calcularse la gama de color potencial de un conjunto de colorantes y compararse cuantitativamente con otros conjuntos de colorantes. Debido a la naturaleza idealizada del proceso de impresión, la gama de color potencial de un conjunto de colorantes se obtiene independientemente de las interacciones de los colorantes con el material receptor de imagen y/o del rendimiento de la impresora y de su software de control. Con esto se sortean las deficiencias conocidas de la determinación experimental de gamas debido a las limitaciones y/o a la disponibilidad del papel, la impresora y el proceso de impresión. El método puede considerarse como un punto de referencia absoluto y objetivo para la determinación del volumen de gama potencial de un cierto conjunto de colorantes.

## EJEMPLOS

### Materiales

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

S32000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 32000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

S35000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

S39000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 39000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

Solsperse™ 5000 es un sinergista de dispersión de ftalocianina de cobre sulfonada da NOVEON.

PY150 (A) es una abreviatura usada para Chromophtal™ Yellow LA2, un C.I. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PY150 (B) es una abreviatura usada para Chromophtal™ Yellow LA, un C.I. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PM-1 es una abreviatura usada para Cinquasia™ Magenta RT 355D, un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PM-2 es una abreviatura usada para Chromophtal™ Magenta 2BC, un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PM-3 es una abreviatura usada para Cinquasia™ Magenta RT 143D, un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PM-4 es una abreviatura usada para Cinquasia™ Magenta RT 343D, un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PV19 es una abreviatura usada para Hostaperm™ Red E5B 02, un C.I. Pigment Violet 19 de CLARIANT.

PB15:4 es una abreviatura usada para Hostaperm™ Blue P-BFS, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

PB15:3 es una abreviatura usada para Sunfast™ Blue 249-1284, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de SUN CHEMICAL.

PB15:3 (2) es una abreviatura usada para Hostaperm Blue B4G, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de CLARIANT.

PY180 es Toner Yellow™ HG, un C.I. Pigment Yellow 180 de CLARIANT.

PY213 es Hostaperm™ Yellow H5G, un C.I. Pigment Yellow 213 de CLARIANT.

PY120 es Novoperm™ Yellow H2G SF, un C.I. Pigment Yellow 120 de CLARIANT.

PY139 es Graphtol™ Yellow H2R VP2284, un C.I. Pigment Yellow 139 de CLARIANT.

PBL7 es Carbon Black MA8™, un negro de carbón disponible en MITSUBISHI CHEMICAL.

PBL7 (B) es Special Black™ 550, un negro de carbón disponible en DEGUSSA.

Dietil-5-(hidroximetil)isofalato de ALDRICH.

PR202 es la abreviatura usada para C.I. Pigment Red 202, para el cual se usó CINQUASIA MAG RT235D de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible en SARTOMER bajo la marca comercial Sartomer™ SR508.

SR9003 es una abreviatura usada para Sartomer™ SR9003, un diacrilato de neopentilglicol propoxilado, disponible en SARTOMER.

Craynor™ CN 386 es un sinergista de acrilato modificado con amina, disponible en CRAY VALLEY.

EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible en RAHN AG bajo la marca comercial Genocure™ EPD.

ITX es 4-fenilbenzofenona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS bajo la marca comercial Genocure™ ITX.

TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina, disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS bajo la marca comercial Darocur™ TPO.

Byk™ 333 es un agente tensioactivo disponible en BYK CHEMIE GMBH.

BYK™ UV3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible en BYK CHEMIE GMBH.

Irgacure™ 907 es un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

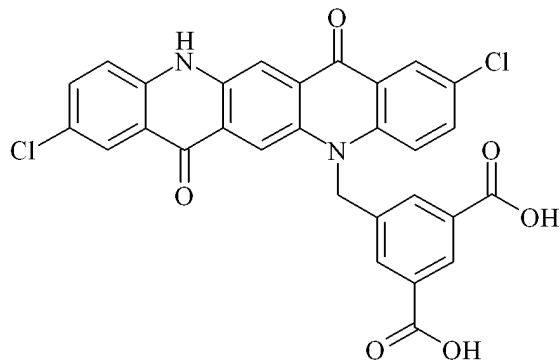
ITX es un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS bajo la marca comercial Darocur™ ITX.

Genorad™ 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

Genocure™ PBZ es 4-fenilbenzofenona, un fotoiniciador de RAHN AG.

Sartomer™ 399 LV es un pentaacrilato de dipentaeritritol de baja viscosidad de SARTOMER.

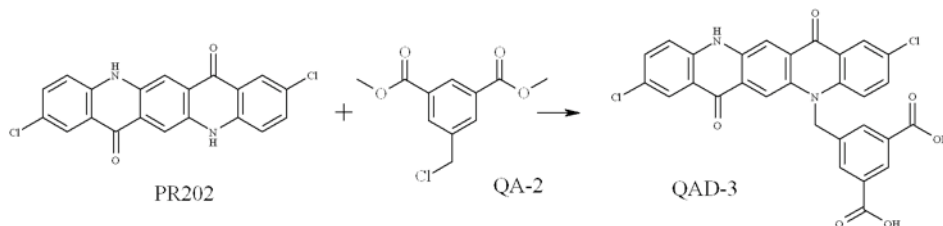
El derivado de quinacridona QAD-3 se representa por la fórmula:



5

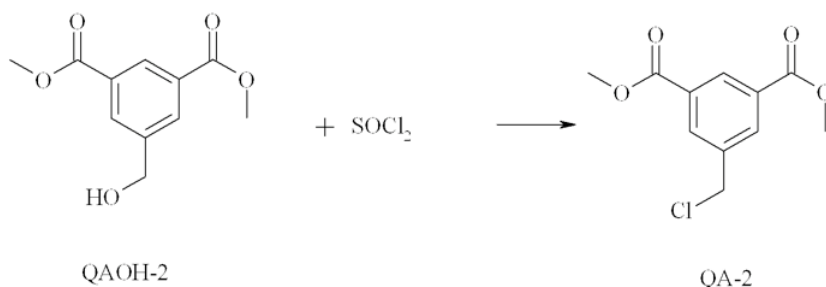
QAD-3

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



- 10 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 hidrocórico concentrado (0,9 mol) a la mezcla. Se filtró el sinergista de dispersión QAD-3 con agua y se lavó con agua. Rendimiento: 100%.
- 15

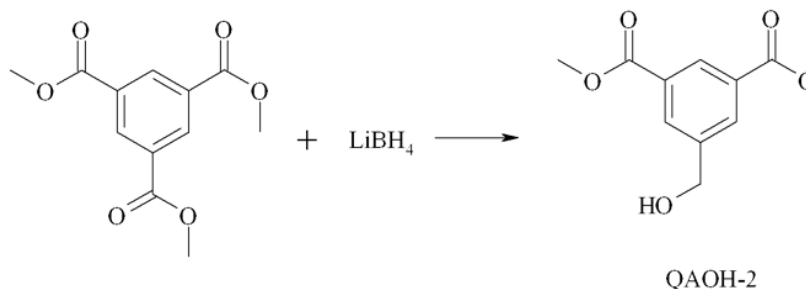
La síntesis de dimetil-(5-clorometil)isofталato (QA-2) se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



20

- Se disolvieron 22,4 g (0,1 mol) de dimetil-(5-hidroximetil)isofталato (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%.
- 25

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



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%.

#### Métodos de medición

##### 1. Contenido de PV19

Instrumentación: Espectrómetro de masas de cuadrupolo DSQ de trazas, de THERMO ELECTRON Corp., equipado con un sistema Direct Sample Probe (Sonda de Muestreo Directo), que utiliza un filamento calentado de DEP (Direct Exposure Probe, o Sonda de Exposición Directa). La fuente del espectrómetro de masas es una fuente EI (ionización por impacto electrónico). La sonda se calienta por medio de un programa de control de temperatura para liberar los componentes del pigmento sólido.

Condiciones experimentales: Se colocó una cantidad muy pequeña de polvo de pigmentos sobre el filamento de la sonda DEP y se ejecutó el siguiente programa de temperaturas: 0 mA durante 15 segundos – tasa de aumento de 10 mA/s hasta llegar a 450 mA – 450 mA constantes durante 60 segundos – tasa de aumento de 50 mA/s hasta llegar a 950 mA – 950 mA constantes durante 50 segundos (tiempo total: 3 minutos). La velocidad de barrido del espectrómetro de masas fue de 6 barridos por segundo. Tras la sustracción del fondo, se empleó la normalización interna de las intensidades del ion molecular de los pigmentos para calcular la proporción de los tipos de pigmento en el polvo de pigmentos.

##### 2. Gama de color (gamut)

Las tintas de inyección se diluyeron con acetato de etilo para obtener una concentración de pigmento según la Tabla 1.

Tabla 1

Tinta de inyección	Concentración de pigmento
Tinta cian	0,002%
Tinta magenta	0,005%
Tinta amarilla	0,002%

Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 2. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

Tabla 2

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

En el método de cálculo descrito anteriormente, se utilizó el espectro de absorción UV-VIS-NIR empleando los parámetros de Saunderson  $r_s = 0,001$ ,  $r_i = 0,6$  y  $e_{pl} = 3,2$ .

5 3. Tamaño medio de partícula

10 El tamaño (diámetro) medio de partícula se determinó con un Brookhaven Instruments Particle Sizer B190plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta o dispersión se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del B190plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

4. Viscosidad

15 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.

5. Tensión superficial

20 La tensión superficial de las tintas de inyección se midió usando un tensiómetro KRÜSS K9 a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

EJEMPLO 1

25 Este ejemplo ilustra cómo se mejora la gama de color al cambiar la cantidad de quinacridona no sustituida en el pigmento magenta para un conjunto de tintas de inyección que comprende C.I. Pigment Yellow 150 y un pigmento de ftalocianina de cobre beta.

Pigmentos magenta

30 Para ilustrar la invención, se realizó una selección de cristales mixtos de quinacridona no sustituida (= C.I. Pigment Violet 19) y de 2,9-dicloroquinacridona (= C.I. Pigment Red 202) de entre una amplia gama de pigmentos de quinacridona comercialmente disponibles y de cristales mixtos de los mismos. Los pigmentos magenta seleccionados fueron comprobados por espectrometría de masas y cromatografía líquida y 1-H NMR para verificar que los pigmentos se componían mayormente de quinacridona no sustituida y de 2,9-dicloroquinacridona. Para todos los pigmentos PM-1 a PM-2, se descubrió que más del 98% del pigmento se componía de quinacridona no sustituida y de 2,9-dicloroquinacridona. El contenido de quinacridona no sustituida y de 2,9-dicloroquinacridona propiamente dicho fue determinado mediante Probe-MS. Tras la sustracción del fondo, se empleó la normalización interna de las intensidades del ion molecular de C.I. Pigment Violet 19 ( $m/z = 312$ ) y de C.I. Pigment Red 202 ( $m/z = 380$ ) para calcular el porcentaje de ambos tipos de pigmento en el polvo de pigmentos.

40 En la Tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3

Pigmento magenta	% de quinacridona no sustituida	% de 2,9-dicloroquinacridona
PM-1	88	12
PM-2	83	17
PM-3	53	47
PM-4	23	74

45 Preparación de las tintas de inyección magenta M1 a M6

50 Todas las dispersiones pigmentadas concentradas de la Tabla 4 se prepararon de la misma manera, excepto por la utilización de diferentes tipos y cantidades de pigmentos, dispersantes poliméricos y otros componentes. La preparación de la dispersión pigmentada concentrada se ejemplifica para la dispersión pigmentada concentrada CM-4 que se utilizó para preparar la tinta de inyección M1.

Tabla 4

% en peso de	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	CM-6
PM-1	10	20	---	---	---	---

## ES 2 714 528 T3

PM-2	---	---	10	---	---	---
PM-3	---	---	---	10	---	---
PM-4	---	---	---	---	10	---
PV19	---	---	---	---	---	20
S35000	---	20	10	---	---	20
S39000	10	---	---	10	10	---
QAD-1	---	---	1	---	---	---
Genorad™ 16	---	---	1	---	---	---
DPGDA	80	60	78	80	80	60
Usado en tinta:	M4	M6	M5	M1	M2	M3

Se preparó la dispersión pigmentada concentrada CM-4 mezclando 100,0 g del pigmento PM-3 y 333,3 g de una solución al 30% en DPGDA™ del dispersante polimérico en DPGDA durante 30 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizada con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de trituración de circonita con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.). El molino de perlas está lleno en un 50% de las perlas de trituración y se refrigeró por agua durante la molienda a 4250 rpm durante 180 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

Todas las tintas de inyección magenta curables M1 a M6 se prepararon de la misma manera para obtener una composición tal y como se muestra en la Tabla 5, usando las dispersiones pigmentadas concentradas de la Tabla 4.

Tabla 5

% en peso de	M1	M2	M3	M4	M5	M6
PM-3	4,00	---	---	---	---	---
PM-4	---	4,00	---	---	---	---
PV19	---	---	4,00	---	---	---
PM-1	---	---	---	4,00	---	4,00
PM-2	---	---	---	---	4,00	---
S39000	4,00	4,00	---	4,00	---	---
S35000	---	---	4,00	---	4,00	4,00
QAD-1	---	---	---	---	0,40	---
DPGDA	39,47	39,47	78,77	78,77	39,07	39,47
SR9003	40,00	40,00	---	---	40,00	40,00
CN386	5,00	5,00	9,40	9,40	5,00	5,00
ITX	5,00	5,00	1,90	1,90	5,00	5,00
TPO	2,50	2,50	---	---	2,50	2,50
Irgacure™ 907	---	---	1,90	1,90	---	---
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Byk™ 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

### Preparación de las tintas de inyección cian C1 a C3

Todas las dispersiones pigmentadas concentradas CC-1 a CC-3 que contenían o bien PB15:4 o bien PB15:3 como pigmento de ftalocianina de cobre beta se prepararon de la misma manera como se describe anteriormente para la dispersión pigmentada magenta CM-4, pero aquí según la Tabla 6.

Tabla 6

% en peso de	CC-1	CC-2	CC-3
PB15:4	20,00	20,00	---
PB15:3	---	---	14,00
S39000	---	20,00	14,00
S35000	20,00	---	---
Genorad™ 16	---	---	1,00
DPGDA	60,00	60,00	67,50
Usado en tinta:	C1	C2	C3

- 5 Se prepararon tres diferentes tintas de inyección cian curables C1 a C3 según la Tabla 7 usando las dispersiones pigmentadas concentradas CC-1 a CC-3.

Tabla 7

% en peso de	C-1	C-2	C-3
PB15:4	4,00	4,00	---
PB15:3	---	---	4,00
S39000	---	4,00	4,00
S35000	4,00	---	---
S5000	---	---	0,29
DPGDA	38,47	77,77	77,48
SR9003	40,00	---	---
CN386	5,00	9,40	9,40
ITX	5,00	1,90	1,90
TPO	2,50	---	---
Irgacure™ 907	---	1,90	1,90
Byk™ 333	0,03	0,03	0,03
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00

10

#### Preparación de las tintas de inyección amarillas Y1 a Y3

Todas las dispersiones pigmentadas concentradas CY-1 a CY-3 se prepararon de la misma manera como se describe anteriormente para la dispersión pigmentada magenta CM-4, pero aquí según la Tabla 8.

15

Tabla 8

% en peso de	CY-1	CY-2	CY-3
PY150 (A)	20,00	---	---
PY150 (B)	---	20,00	20,00
S39000	---	20,00	---
S35000	20,00	---	20,00
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00
DPGDA	59,00	59,00	59,00
Usado en tinta:	Y1	Y2	Y3



Se prepararon tres diferentes tintas de inyección amarillas curables Y1 a Y3 según la Tabla 9 usando las dispersiones pigmentadas concentradas CC-1 a CC-3.

5

Tabla 9

% en peso de	Y-1	Y-2	Y-3
PY150 (A)	4,00	---	---
PY150 (B)	---	4,00	4,00
S39000	---	4,00	---
S35000	4,00	---	4,00
DPGDA	38,47	38,47	22,23
SR9003	40,00	40,00	---
CN386	5,00	5,00	9,40
ITX	5,00	5,00	1,90
TPO	2,50	2,50	---
Irgacure™ 907	---	---	1,90
Byk™ 333	0,03	0,03	0,03
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00

Conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables y evaluación

10 La gama de color se determinó para los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables comparativos COMP-1 a COMP-4 y los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables de la invención INV-1 a INV-6 que comprenden las tintas de inyección cian curables C1 a C3, las tintas de inyección magenta curables M1 a M6 y las tintas de inyección amarillas curables Y1 a Y3 según la Tabla 10.

15

Tabla 10

Conjunto de tintas curables	Tinta cian	Tinta magenta		Tinta amarilla	Gama de color (gamut)
		Nº	Contenido de PV19		
COMP-1	C1	M1	53%	Y1	681630
COMP-2	C1	M2	27%	Y1	633235
COMP-3	C1	M1	53%	Y2	653318
COMP-4	C2	M3	100%	Y3	615364
INV-1	C3	M4	88%	Y3	719030
INV-2	C2	M4	88%	Y3	716841
INV-3	C1	M5	83%	Y1	786876
INV-4	C1	M6	88%	Y1	751919
INV-5	C1	M5	83%	Y2	750130
INV-6	C1	M6	88%	Y2	716841

20 Como se desprende claramente de la Tabla 10, todos los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables de la invención INV-1 a INV-6 fueron capaces de producir más de 700.000 colores diferentes. Por otra parte, ni ninguno de los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables comparativos COMP-1 a COMP-3 que tienen una tinta de inyección magenta que contiene un cristal mixto con 53% en peso o menos de quinacridona no sustituida ni el conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables comparativo COMP-4 que tiene una tinta de inyección magenta que contiene un pigmento de quinacridona no sustituida fueron capaces de producir más de 700.000 colores distintos.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la excelente gama de color que se puede obtener utilizando una tinta de inyección curable amarilla que comprende C.I. Pigment Yellow 150, en comparación con algunos otros pigmentos amarillos en combinación, en un conjunto de tintas de inyección curables que tiene una tinta de inyección curable cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre beta y una tinta de inyección curable magenta que comprende un cristal mixto que contiene C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 202, estando C.I. Pigment Violet 19 presente en el cristal mixto en una cantidad de 88% tal y como ha sido medida mediante Probe-MS.

Preparación de la tinta de inyección magenta M7

La dispersión pigmentada concentrada CM-7 se preparó de la misma manera como se describe anteriormente para la dispersión pigmentada magenta CM-4, pero aquí según la Tabla 11.

Tabla 11

% en peso de	CM-7
PM-1	20,00
S35000	20,00
Genorad™ 16	1,00
DPGDA	59,00

Se obtuvo una tinta de inyección magenta curable M7 mezclando la dispersión pigmentada concentrada CM-7 con los otros componentes según la Tabla 12.

Tabla 12

% en peso de	M-7
PM-1	4,00
S35000	4,00
DPGDA	80,90
EPD	5,00
TPO	5,00
Byk™ UV3510	0,10
Genorad™ 16	1,00

Preparación de la tinta de inyección cian C4

La dispersión pigmentada concentrada CC-4 se preparó de la misma manera como se describe anteriormente para la dispersión pigmentada magenta CM-4, pero aquí según la Tabla 13.

Tabla 13

% en peso de	CC-4
PB15:4	20,00
S35000	20,00
Genorad™ 16	1,00
DPGDA	59,00

Se obtuvo una tinta de inyección cian curable C4 mezclando la dispersión pigmentada concentrada CC-4 con los otros componentes según la Tabla 14.

Tabla 14

% en peso de	C4
PB15:4	4,00
S35000	4,00
DPGDA	80,90
EPD	5,00
TPO	5,00
Byk™ UV3510	0,10
Genorad™ 16	1,00

5 Preparación de la tintas de inyección amarillas Y4 a Y6

Todas las dispersiones pigmentadas concentradas CY-4 a CY-7 se prepararon de la misma manera como se describe anteriormente para la dispersión pigmentada magenta CM-4, pero aquí según la Tabla 15.

10 Tabla 15

% en peso de	CY-4	CY-5	CY-6	CY-7
PY150 (A)	20,00	---	---	---
PY180	---	10,00	---	---
PY213	---	---	10,00	---
PY120	---	---	---	10,00
S35000	20,00	10,00	10,00	10,00
Genorad™ 16	1,00	---	---	1,00
DPGDA	59,00	80,00	80,00	80,00

Se prepararon cuatro diferentes tintas de inyección amarillas curables Y4 a Y7 según la Tabla 16 usando las dispersiones pigmentadas concentradas CY-4 a CY-7.

15 Tabla 16

% en peso de	Y4	Y5	Y6	Y7
PY150	4,00	---	---	---
PY180	---	4,00	---	---
PY213	---	---	4,00	---
PY120	---	---	---	4,00
S35000	4,00	4,00	4,00	4,00
DPGDA	80,90	80,90	80,90	80,90
EPD	5,00	5,00	5,00	5,00
TPO	5,00	5,00	5,00	5,00
Byk™ UV3510	0,10	0,10	0,10	0,10
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00

Conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables y evaluación

20 La gama de color se determinó para los conjuntos de tintas de inyección pigmentadas curables comparativos COMP-5 a COMP-7, el conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables de referencia REF-8 y el conjunto de tintas de

inyección pigmentadas curables de la invención INV-7 que comprenden la tinta de inyección cian curable C4, la tinta de inyección magenta curable M7 y las tintas de inyección amarillas curables Y4 a Y7 según la Tabla 17.

Tabla 17

5

Conjunto de tintas curables	Tinta cian	Tinta magenta	Tinta amarilla		Gama de color (x 1000 colores)
INV-7	C4	M7	Y4	PY150	752
REF-8	C4	M7	Y5	PY180	709
COMP-5	C4	M7	PY213	588	588
COMP-6	C4	M7	Y7	PY120	578

Como se desprende claramente de la Tabla 17, sólo el conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables de referencia REF-8 y el conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables de la invención INV-7 fueron capaces de producir más de 700.000 colores diferentes.

10

Para cada tinta de inyección amarilla se determinaron la absorbancia  $ABS(Y)_{500-530}$  entre 500 y 530 nm y la absorbancia  $ABS(Y)_{400-500}$  entre 400 y 500 nm, en ambos casos dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla. En la Tabla 18 se muestran los resultados.

15

Tabla 18

Tinta de inyección amarilla	Pigmento amarillo	$ABS(Y)_{500-530}$	$ABS(Y)_{400-500}$
Y4	PY150	2	66
Y5	PY180	2	64
Y5	PY213	3	52
Y6	PY120	5	64

Como se desprende claramente de la Tabla 18, en la preparación de un conjunto de tintas de inyección curables según la presente invención, la absorbancia  $ABS(Y)_{500-530}$  entre 500 y 530 nm debería ser inferior a 5 y la absorbancia  $ABS(Y)_{400-500}$  debería ser superior a 60.

20

La absorbancia  $ABS(M)_{500-530}$  entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta M7 resultó ser de 22, mientras que la absorbancia  $ABS(M)_{500-600}$  en el rango de 500 a 600 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta magenta M7 fue de 67. En la Tabla 19 se muestran los valores de absorbancia determinados para las tintas de inyección magenta comparativas M1 a M3 y la tinta de inyección inventiva M5.

25

Tabla 19

Tinta magenta		$ABS(M)_{500-530}$	$ABS(M)_{500-600}$
N°	Contenido de PV19		
M1	53%	13	57
M2	27%	12	55
M3	100%	19	59
M5	83%	22	63

30

A partir del resultado encontrado para la tinta magenta M7 y de la Tabla 19, resulta evidente que, para preparar un conjunto de tintas de inyección curables de acuerdo con la presente invención, la absorbancia  $ABS(M)_{500-530}$  debería ser superior a 20 y la absorbancia  $ABS(M)_{500-600}$  debería ser superior a 60.

35

Un valor pequeño de  $ABS(Y)_{500-530}$  significa que la absorbancia de la tinta amarilla no se solapa demasiado a la de la tinta magenta y un valor grande de  $ABS(M)_{500-530}$  quiere decir que no existe mucha distancia entre la absorbancia de la tinta magenta y la de la tinta amarilla, siempre y cuando las tintas amarilla y magenta estén absorbiendo sustancialmente en su propia región de absorbancia de 400 a 500 nm y de 500 a 600 nm, respectivamente.

EJEMPLO 3

5 En este ejemplo, se optimizaron dos conjuntos de tintas de inyección CMYK curables A y B en cuanto a la fiabilidad y la estabilidad de dispersión, se prepararon y luego se imprimieron con una impresora de inyección de tinta de pasada única :Dotrix™ de Agfa.

Conjunto de tintas de inyección curables A

10 El conjunto de tintas de inyección curables CMYK A se preparó según la Tabla 20. La tinta negra se preparó usando una dispersión concentrada en la que se comolieron los pigmentos.

Tabla 20

En % en peso de la tinta	Tinta negra K	Tinta magenta M	Tinta cian C	Tinta amarilla Y
DPGDA	43,71	43,97	46,34	47,47
S9003	40,00	40,00	40,00	40,00
PBL7	2,25	X	X	X
PV19	0,81	5,00	X	X
PB15:3 (2)	0,81	X	X	X
PB15:3	X	X	2,50	X
PY139	X	X	X	2,00
S39000	3,88	2,50	2,50	2,50
S5000	X	X	0,13	X
ITX	5,00	5,00	5,00	5,00
Craynor™ CN 386	2,50	2,50	2,50	2,50
Byk™ 333	0,03	0,03	0,03	0,03
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00

15 Conjunto de tintas de inyección curables B

20 El conjunto de tintas de inyección curables CMYK B se preparó según la Tabla 21. La tinta negra se preparó usando una dispersión concentrada en la que se comolieron los pigmentos.

Tabla 21

En % en peso de la tinta	K	M	C	Y
DPGDA	76,25	79,94	77,00	77,60
PBL7 (B)	2,25	X	X	X
PM-2	0,81	4,00	X	X
PB15:4	0,81	X	3,00	X
PY150 (A)	X	X	X	2,70
S35000	3,87	4,00	3,00	2,70
QAD-1	0,01	0,06	X	X
EPD	5,00	5,00	5,00	5,00
Genocure™ PBZ	4,50	2,50	2,50	2,50
TPO	4,50	2,50	2,50	2,50
Sartomer™ 399 LV	x	x	5,00	5,00

Byk™ UV 3510	1,00	1,00	1,00	1,00
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00	1,00

En la Tabla 22 se listan las propiedades físicas de las tintas de inyección del conjunto de tintas de inyección curables B.

5

Tabla 22

Propiedades físicas	K	M	C	Y	Unidad de medida
Viscosidad a 25 °C	25	24	22	22	mPa.s
Viscosidad a 45 °C	12,2	12,1	10,5	11,2	mPa.s
Tensión superficial a 25 °C	23,2	23,2	23,0	23,4	mN/m
Tamaño medio de partícula	111	136	113	147	nm

Cada una de las tintas de los conjuntos de tintas CMYK A y B se desgasificó antes de ser eyectada por chorro con la impresora de inyección de tinta de pasada única :Dotrix™ de Agfa equipada con cabezales de impresión TEC CB1 de Toshiba. Estos cabezales de impresión piezoeléctricos de gota a demanda son capaces de eyectar por chorro múltiples gotas dentro de un punto (8 niveles) con un mínimo de 6 picolitros por punto a un máximo de 42 picolitros por punto. La frecuencia tipo empleada fue de 4,8 KHz/punto (7 gotas) y la tensión de accionamiento fue de 22 V (diámetro del orificio de eyección = 26 µm). El orden de impresión de las distintas tintas a 300 dpi fue: primero la cian, luego la magenta, después la amarilla y por último la negra.

10

15

En este ejemplo, se adaptó la gama de color para empezar por parches impresos de densidad total de colores cian, magenta, amarillo, negro, verde, rojo y azul, junto con la blancura del papel no impreso, que fueron medidos con un espectrofotómetro Gretag™ SPM50 en el espacio de color CIE L\*a\*b\*. A partir de estos valores, se realizó un cálculo del volumen potencial de la gama de color.

20

25

30

35

El método de cálculo de gamas partió de las coordenadas CIE L\*a\*b\* (iluminante D50, observador CIE de 2°) en CMYKBGR de parches impresos al 100% y de las del papel no impreso (W). Esas 8 coordenadas representan los vértices de la gama en espacio de color, que se sabe que tiene forma de cubo deformado y presenta un WK diagonal aproximadamente a lo largo del eje L\*. En los métodos básicos de comparación colorimétrica para el cálculo de gamas aplicados aquí, se cree que los vértices de ese cubo están conectados por líneas rectas en el espacio L\*a\*b\*. El volumen de ese cubo deformado puede entonces calcularse mediante la inscripción de 12 tetraedros, que están formados por los vértices de ese cubo deformado y un punto auxiliar interno N adicional, que puede ser definido arbitrariamente por el promedio de las coordenadas de L\* de W y K, con a\* = b\* = 0. De este modo, 6 tetraedros están formados por cuatro puntos cada uno, concretamente N, K y dos puntos adyacentes CB, BM, MR, RY, YG y GC en la mitad superior del cubo deformado. De igual modo, 6 tetraedros se forman sustituyendo K por W en la mitad inferior. El cálculo del volumen de tetraedros es conocido por el álgebra vectorial básica: El volumen es igual a 1/6 del producto vectorial definido por los tres vectores (es decir, diferencias en las coordenadas L\*a\*b\*) de cada tetraedro que comienzan, por ejemplo, en el punto N y apuntan hacia los 3 puntos restantes de ese tetraedro. La suma de los volúmenes de los 12 tetraedros individuales tiene da el volumen de gama, que se expresa en unidades de cubos, con las dimensiones Delta L\* = Delta a\* = Delta b\* = 1.

En la Tabla 23 se muestra el resultado del cálculo de gamas de color.

40

Tabla 23

Conjunto de tintas de inyección curables	Volumen de gama de color calculado
A	408294
B	447401

Los valores de absorbancia dentro de un espectro de absorción normalizado de las tintas de inyección amarillas y magenta se determinaron para ambos conjuntos de tintas de inyección curables y se muestran en respectivamente la Tabla 24 y la Tabla 25.

45

Tabla 24

Tinta de inyección amarilla del	Pigmento amarillo	ABS(Y) <sub>500-530</sub>	ABS(Y) <sub>400-500</sub>
Conjunto de tintas A	PY139	7	83
Conjunto de tintas B	PY150	2	66

Tabla 25

5

Tinta de inyección magenta del	Pigmento		ABS(M) <sub>500-530</sub>	ABS(M) <sub>500-600</sub>
	Tipo	Contenido de PV19		
Conjunto de tintas A	PV19	100%	19	59
Conjunto de tintas B	PM-2	83%	22	63

10

Como se desprende de la Tabla 24, el uso de un conjunto de tintas de inyección curables A, incluso cuando contiene una tinta de inyección amarilla que tiene una absorbancia muy superior de entre 400 y 500 nm, pero también un mayor solapamiento con la tinta magenta, en combinación con una tinta de inyección magenta que absorbe solamente un poco menos entre 500 y 600 nm, y especialmente entre 500 y 530 nm, que la tinta magenta del conjunto de tintas de inyección curables B, resulta en un gama de color para el conjunto de tintas de inyección curables A que es inferior a la del conjunto de tintas de inyección curables B.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables que incluye una tinta de inyección amarilla que contiene C.I. Pigment Yellow 150, una tinta de inyección cian que comprende un pigmento de ftalocianina de cobre beta y una tinta de inyección magenta que comprende un cristal mixto en el que una primera quinacridona y una segunda quinacridona entran en la misma red cristalina, estando el pigmento C.I. Pigment Violet 19 presente como la primera quinacridona en el cristal mixto en una cantidad de entre el 75% y el 95%, como medida mediante Probe-MS, y
- 10 en el que las tintas de inyección pigmentadas curables comprenden al menos tres componentes: (i) un pigmento, (ii) un dispersante y (iii) compuestos polimerizables, y en el que el dispersante es un dispersante polimérico.
- 15 2. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 1, en el que la tinta de inyección amarilla comprende además el pigmento C.I. Pigment Yellow 180.
3. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 1, en el que la segunda quinacridona es C.I. Pigment Red 202 y en el que el pigmento de ftalocianina de cobre beta es C.I. Pigment Blue 15:4.
- 20 4. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 1 ó 3, que comprende además una tinta de inyección negra.
- 25 5. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 4, en el que la tinta de inyección negra contiene un pigmento de negro de carbón.
6. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el dispersante polimérico es un hiperdispersante de polietilénimina y poliéster.
- 30 7. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las tintas de inyección pigmentadas curables contienen un fotoiniciador de tipo Norrish I seleccionado de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,  $\alpha$ -halocetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y  $\alpha$ -halofenilgloxalatos.
- 35 8. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según la reivindicación 7, en el que el el fotoiniciador de tipo Norrish I es el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.
- 40 9. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los compuestos polimerizables se seleccionan de entre el grupo que consiste en 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-hidroxibutilo, 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-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxietilftálico, 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 dimetiloltriciclodecano, 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 dimetiloltriciclodecano 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, triacrilato de glicerolpropoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, *N*-vinilcaprolactama, vinilformamida y acrilolmorfolina.
- 50 10. Conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la tinta de inyección amarilla Y tiene valores de absorbancia  $ABS(Y)_{500-530} < 5$  y  $ABS(Y)_{400-500} > 60$ , en el que la tinta de inyección magenta M tiene valores de absorbancia  $ABS(M)_{500-530} > 20$  y  $ABS(M)_{500-600} > 60$ , en el que  $ABS(Y)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla Y entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta amarilla Y,  $ABS(Y)_{400-500}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección amarilla Y entre 400 y 500 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta de inyección amarilla Y,
- 65



$ABS(M)_{500-530}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta M entre 500 y 530 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta de inyección magenta M, y

$ABS(M)_{500-600}$  representa la absorbancia de la tinta de inyección magenta M entre 500 y 600 nm dentro de un espectro de absorción normalizado de la tinta de inyección magenta M.

5

11. Método de impresión por inyección de tinta de las tintas del conjunto de tintas de inyección pigmentadas curables según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye el paso de eyectar por chorro las tintas de inyección pigmentadas curables mediante uno o más cabezales de impresión que eyectan pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

10

12. Método según la reivindicación 11, en el que la impresión por inyección de tinta se lleva a cabo utilizando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta.