

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 075**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| B41J 2/01 | (2006.01) | C09D 11/03 | (2014.01) |
| C09D 11/00 | (2014.01) | C09D 11/36 | (2014.01) |
| C09D 11/30 | (2014.01) | C09B 67/46 | (2006.01) |
| C09D 11/322 | (2014.01) | C04B 41/00 | (2006.01) |
| C09D 11/326 | (2014.01) | C04B 41/83 | (2006.01) |
| C09D 17/00 | (2006.01) | | |
| C09B 67/04 | (2006.01) | | |
| C09B 67/00 | (2006.01) | | |
| C09B 67/22 | (2006.01) | | |
| C04B 41/48 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2015 PCT/US2015/023963**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15157071**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2015 E 15718677 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3129437**

54 Título: **Composiciones de tinta para inyección de tinta**

30 Prioridad:

08.04.2014 US 201461976640 P

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

19.03.2020

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**CARTRIDGE, DAVID;
COULBECK, ELLIOT;
FURMSTON, CHRIS y
THETFORD, DEAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 749 075 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

Composiciones de tinta para inyección de tinta

5 Campo de la invención

La invención proporciona dispersantes y composiciones de pigmentos dispersados útiles para la coloración de artículos cerámicos y vidrio. Los pigmentos dispersados son aquellos del tipo que desarrollan su coloración durante la cocción cerámica a alta temperatura de un recubrimiento sobre el artículo cerámico o vidrio. Los pigmentos dispersados son deseablemente adecuados para su inyección a través de una boquilla durante una operación de impresión controlada digitalmente.

Antecedentes de la invención

15 Los dispersantes que contienen grupos ácidos terminales, tales como el ácido carboxílico (tales como los derivados del ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico), fosfatos y sulfatos son conocidos por dispersar pigmentos convencionales (es decir, pigmentos utilizados como partículas dispersas en un aglutinante y caracterizados por adsorber ciertas longitudes de onda de luz visible y reflejar otras longitudes de onda). El fosfato y los sulfatos se preparan generalmente por reacción de una cadena polimérica terminada en hidroxilo con pentóxido de fósforo, oxiclورو de fósforo, ácido polifosfórico o ácido sulfúrico. Las cadenas de polímeros dispersantes a menudo se obtienen a partir de cadenas de poliéster o polialcoxilato que contienen grupos hidroxilo terminales. Estos dispersantes conocidos en la técnica que contienen grupos ácidos terminales son adecuados para un medio polar continuo, tal como agua, cetonas, ésteres y similares.

25 Las civilizaciones han fabricado una variedad de artículos de cerámica, tales como recipientes para cocinar y servir, recipientes para agua y otros fluidos, baldosas, ladrillos, etc., durante miles de años. Estos generalmente estaban coloreados o decorados con pigmentos de tipo óxido metálico que desarrollaron colores más intensos durante una cocción a alta temperatura del pigmento y el artículo cerámico. Se pensaba que los pigmentos de coloración del tipo de óxido metálico interactuaban químicamente e interpenetraban a altas temperaturas con la composición cerámica y/o con composiciones más vítreas a veces aplicadas con los pigmentos de coloración o aplicadas posteriormente. Las composiciones más vítreas solían proporcionar propiedades impermeables o de barrera a la superficie externa del artículo cerámico (para proteger el artículo cerámico de los materiales ambientales con los que podría entrar en contacto).

35 Con pigmentos orgánicos convencionales en aglutinante orgánico polimérico, el tamaño de partícula y la uniformidad de partícula son muy importantes para obtener una coloración constante e intensa. Los pigmentos de óxido de metal inorgánico para la coloración cerámica inorgánica generalmente no se entienden tan bien como los pigmentos orgánicos. El tamaño de partícula de los pigmentos de óxido de metal inorgánico generalmente no se ha estudiado y controlado en la medida en que los tamaños de partícula de los pigmentos se han controlado para su uso en recubrimientos y tintas orgánicas poliméricas. Con el interés de pasar de las tecnologías de impresión más antiguas a la impresión digital en artículos de cerámica utilizando la tecnología de boquilla de inyección de tinta, existe la necesidad de reducir los tamaños de partículas de los pigmentos de óxido de metal inorgánico para evitar taponar las boquillas de inyección de tinta.

45 Los documentos U.S. 2005/0120911 y U.S. 2008/0033102 describen dispersantes poliméricos preparados a partir de una monoamina Jeffamine y un anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, y una poliisobutilenammina y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, respectivamente. Los primeros agentes se utilizan como dispersantes en pigmentos lacustres inorgánicos y orgánicos en disolventes polares tales como éster y alcoholes y no son útiles en disolventes no polares como aceites minerales alifáticos. Los últimos agentes se utilizan como dispersantes en disolventes no polares solamente y no se pueden utilizar en disolventes polares.

50 La Patente de Estados Unidos Núm. 8.167.992 describe dispersantes basados en poliéter amina que contienen un grupo inorgánico polar. El grupo inorgánico polar incluye grupos tales como un grupo de cabeza polar ácida de azufre o fósforo.

55 El documento US 2009/0142526 de Sun Chemical Corp. ilustra un dispersante que es el producto de reacción de al menos un dianhídrido con al menos dos reactivos diferentes, cada uno de los cuales puede ser una amina, alcohol o tiol, y al menos uno de los cuales es polimérico. El componente polimérico a menudo se basa en una cadena principal de poli(óxido de alquileno).

60 El documento US 8.133.914 ilustra dispersantes que comprenden poli(óxido de alquileno) y ácido carboxílico aromático.

El documento WO2012/107379A1 se refiere a un dispersante amínico con cadena solubilizante de

poli(oxialquilencarbonilo) y el documento WO2012/116878A1 se refiere a la tinta cerámica para impresoras de inyección de tinta que utilizan un dispersante de polietilenimina con homo- o co-polímeros basados en ácido láctico.

5 El documento US 7.265.197 describe un dispersante polimérico para uso en tintas de impresión que consiste esencialmente en una cadena de poliéter lineal y un grupo de anclaje de imida terminal que porta un grupo ácido carboxílico. El dispersante se obtuvo haciendo reaccionar una poliéter amina con anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico.

10 El documento WO 2008/070601 describe una composición no acuosa que comprende un sólido particulado, un medio orgánico y un dispersante de poliuretano que tiene grupos colgantes unidos lateralmente con uno o varios grupos amina terciaria, una cadena principal esencialmente lineal y cadenas laterales solubilizantes de disolvente ancladas lateralmente de un poliéster o poliéter incluyendo el poliéter mezclas de tales cadenas laterales.

15 El documento US 2010/035958 describe compuestos utilizados como dispersantes en tintas y bases de molienda que portan un grupo ancla imida sustituido con uno o más grupos de ácido carboxílico. Además, revela que dichos compuestos se pueden obtener haciendo reaccionar una poliéter amina con anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico o con dianhídrido 1,2,4,5-bencenotricarboxílico.

20 Compendio de la invención

20 Se ha encontrado que ciertos dispersantes muestran una excelente capacidad para dispersar pigmentos inorgánicos (preferiblemente pigmentos de óxidos metálicos mixtos) para producir dispersiones no acuosas estables coloidalmente, dispersiones de tinta para inyección de tinta no acuosas y tintas de inyección de tinta no acuosas finales para la coloración de baldosas cerámicas y vidrio con impresoras de inyección de tinta. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 y un agente dispersante de fórmula (1)



30 en donde R es

i) una cadena de hidrocarbilenos $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

35 ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(óxido de alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C_3-C_{16} y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso del poli(óxido de alquileo), de unidades repetidas de óxido de etileno, o

40 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilenos C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

45 X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilenos C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

50 Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos, y en donde el sólido particulado es un pigmento mixto de óxido metálico que desarrolla su intensidad de color y tonalidad después de cocción a temperaturas elevadas.

55 2. La composición según el apartado 1, en donde R es un compuesto de poliisobutileno de 500 a 2800 g/mol de peso molecular.

60 3. La composición según el apartado 1, en donde R es un compuesto de poli(óxido de alquileo) de 500 a 2800 g/mol de peso molecular y en donde el grupo monosustituido en dicha cadena de poliéter es un hidrocarbilo C_1-C_{36} .

4. La composición según cualquiera de los apartados 1 a 3, en donde X es un enlace amida, en donde X es un enlace imida, o en donde X es un enlace éster.

5. La composición según cualquiera de los apartados 1 a 4, en donde Q se obtiene a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido del mismo, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, oxígeno y/o nitrógeno y

5 que tiene al menos un grupo arilo y que tiene de 2 a 6 grupos carbonilo en el ácido carboxílico, anhídridos del mismo o mezclas de los mismos, o en donde Q se obtiene a partir de un ácido policarboxílico alifático y/o un anhídrido del mismo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, oxígeno y/o nitrógeno.

10 6. La composición como se describe en cualquiera de los apartados 1 a 5, en donde el sólido particulado es al menos un pigmento cerámico de óxidos metálicos mixtos que contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica seleccionados entre Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (más deseablemente contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn y Zr).

15 7. La composición como se describe en cualquiera de los apartados 1 a 6, en donde el sólido particulado inorgánico está presente del 20 al 60% en peso de dicha composición.

20 8. Un procedimiento para moler una partícula inorgánica, que tiene un volumen de polvo seco de diámetro medio de partícula D_{50} en exceso de 1 μm , en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5, a un tamaño de partícula D_{50} de menos de 600 nanómetros, comprendiendo dicho procedimiento;

25 a) combinar el líquido orgánico no polar, comprendiendo dicho material particulado inorgánico un pigmento de óxido metálico mixto, que incluye opcionalmente un material de esmalte vítreo, que tiene un diámetro medio de partícula en volumen de polvo seco en exceso de 1 μm , y un agente dispersante de fórmula



30 en donde R es

i) una cadena de hidrocarbilenos $\text{C}_{20}\text{-C}_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

35 ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{16}$) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquilenos puede ser una mezcla de óxido de alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{16}$ y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso del poli(óxido de alquilenos), de unidades repetidas de óxido de etileno, o

40 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilenos $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

45 m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilenos $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

50 Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos;

55 b)

(i) moler dicho pigmento mixto de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar utilizando un molino de esferas durante 5 minutos a 60 horas; o

60 (ii) moler dicho pigmento mixto de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar utilizando un molino de esferas a una velocidad de molienda de 0,4 a 8 Kw/hora por Kg de partículas; y

c) confirmar que el diámetro medio de partícula en volumen D_{50} es menor de 600 nanómetros.

9. El procedimiento de acuerdo con el apartado 8, en donde dicho pigmento de óxido metálico contiene una combinación de dos o más elementos diferentes en forma de cationes seleccionados del grupo de Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (conteniendo más deseablemente una combinación de dos o más elementos en forma de cationes seleccionados del grupo de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn y Zr) y en donde si R es una cadena de poliéter monosustituido, el grupo monosustituido en dicha cadena de poliéter es un hidrocarbilo C₁-C₃₆.

10. Un procedimiento para imprimir digitalmente sobre un artículo de cerámica o sustrato de artículo de vidrio utilizando una tinta inyectada a través de una boquilla;

a) proporcionar un óxido metálico mixto dispersado en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 con un agente dispersante de fórmula



en donde R es

i) una cadena de hidrocarbilo C₂₀-C₂₀₀ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquileo C₃-C₁₆) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C₃-C₁₆ y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso del poli(óxido de alquileo), de unidades repetidas de óxido de etileno, o

iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₃₆ opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos;

b) inyectar dicho óxido metálico mixto disperso en dicho líquido orgánico no polar utilizando dicho agente dispersante sobre dicho sustrato, opcionalmente donde sobre dicho sustrato se han aplicado una o más capas de esmalte, para formar una imagen digital pigmentada sobre dicho sustrato en donde dicha imagen se convierte en una imagen coloreada al cocer dicho sustrato de cerámica o calentar dicho sustrato de vidrio para proporcionar templado o recocido;

c) opcionalmente, aplicar un esmalte sobre dicha imagen digital; y

d) calentar dicho artículo cerámico a una temperatura elevada o calentar dicho artículo de vidrio para recocerlo o templarlo, en donde dicha imagen del óxido metálico desarrolla una intensidad de color óptima al calentar a su color.

11. El procedimiento del apartado 10, en donde el pigmento de óxido metálico mixto que desarrolla su intensidad de color y tono después de cocer a 600°C o más para un sustrato cerámico o 400°C o más para un sustrato de vidrio y en donde si R es una cadena de poliéter monosustituido, el grupo monosustituido en dicha cadena de poliéter es un hidrocarbilo C₁-C₃₆.

12. El procedimiento del apartado 10 u 11, en donde dicho óxido metálico es al menos un pigmento cerámico de óxidos metálicos mixtos que contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica seleccionados del grupo de Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (conteniendo más deseablemente una combinación de dos o más elementos en forma catiónica de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn y Zr).

13. El procedimiento del apartado 10 u 11, en donde dicho óxido metálico está presente en dicha dispersión de óxido metálico en un líquido orgánico no polar a una concentración de 20 a 60% en peso.

14. El procedimiento de los apartados 10, 11, 12 o 13; en donde R es una cadena de poliéter monosustituido y dicho líquido orgánico no polar se selecciona entre producto destilado de petróleo (varias fracciones de

ebullición que incluyen alcanos C₁₆-C₂₀ lineales y ramificados, alcanos cíclicos y mezclas de los mismos; y alcohol mineral (hidrocarburos C₇-C₁₂ con un contenido máximo de 25% de hidrocarburo aromático C₇-C₁₂), octonoato de octilo, estearato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo, dicaprilato de propilenglicol, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, tripropilenglicol (metil éter), dipropilenglicol (metil éter), di-propilenglicol (n-butil éter) e isopropil bisfenoles tales como 2,2-bis (4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano y mezclas de los mismos.

15. El procedimiento de los apartados 10, 11, 12 o 13; en donde R es un poliisobutileno y dicho líquido orgánico no polar se selecciona entre producto destilado de petróleo (varias fracciones de ebullición que incluyen alcanos C₁₆-C₂₀ lineales y ramificados, alcanos cíclicos y mezclas de los mismos; y alcohol mineral (hidrocarburos C₇-C₁₂ con un contenido máximo de 25% de hidrocarburos aromáticos C₇-C₁₂), octonoato de octilo, estearato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo, dicaprilato de propilenglicol, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol e isopropil bisfenoles tales como 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano, y sus mezclas.

15 Descripción detallada de la invención

La fórmula [R-X]_m-Q se puede considerar como el producto de reacción de R' con Q' donde R' es un polihidrocarbilo funcionalizado con un grupo terminal amina o hidroxilo o un poliéter funcionalizado con un grupo terminal amina o hidroxilo y Q' es un ácido policarboxílico C₂-C₂₄ (o derivado del mismo tal como éster, cloruro de ácido, anhídrido) que tiene al menos dos grupos ácido carboxílico o un anhídrido del mismo y no más de seis grupos carbonilo, y en donde el intervalo de carbono incluye los carbonos carbonílicos del ácido carboxílico y derivados tales como anhídridos y ésteres. Así, la reacción es inicialmente simplemente un ataque nucleofílico de un átomo de nitrógeno de una amina o el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo de R' al carbono carbonílico de Q' para formar un enlace amida o éster respectivamente. En el caso de que se forme una amida primaria, G sea H y Q' contenga carbonos carbonílicos adicionales, se puede formar una imida cíclica de 5 o 6 miembros dependiendo de las condiciones de temperatura de reacción.

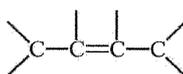
Son posibles una variedad de formas para funcionalizar el polihidrocarbilo u poli(óxido de alquileo) con un grupo terminal hidroxilo o amina. El polihidrocarbilo funcionalizado con un grupo hidroxilo terminal puede ser un fenol sustituido con hidrocarbilo que puede tener de 20 a 200 átomos de carbono, en otro caso de 20 a 180 átomos de carbono, y en otro caso de 20 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbilo (R) se puede obtener a partir de una olefina o una poliolefina.

La olefina o las poliolefinas (R) que pueden formar el sustituyente hidrocarbilo se pueden preparar polimerizando monómeros de olefina mediante métodos de polimerización bien conocidos y también están disponibles comercialmente. Los monómeros de olefina incluyen mono-olefinas, que incluyen mono-olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno y 1-deceno. Una fuente de mono-olefina especialmente útil es una corriente de refinería C₄ que tiene un contenido de buteno del 35 al 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno del 30 al 60 por ciento en peso. Los monómeros de olefina útiles también incluyen diolefinas tales como isopreno y 1,3-butadieno. Los monómeros de olefina también pueden incluir mezclas de dos o más mono-olefinas, de dos o más diolefinas, o de una o más mono-olefinas y una o más diolefinas. Las poliolefinas útiles incluyen poliisobutilenos que tienen un peso molecular promedio en número de 300 a 3000, en otro caso de 400 a 3000, y en otro caso de 400 o 500 a 2500. El poliisobutileno puede tener un contenido de doble enlace de vinilideno de 5 a 69 por ciento, en un segundo caso de 50 al 69 por ciento, y en un tercer caso de 50 al 95 por ciento. La poliolefina puede ser un homopolímero preparado a partir de un único monómero de olefina o un copolímero preparado a partir de una mezcla de dos o más monómeros de olefina. También es posible como fuente sustituyente de hidrocarbilo mezclas de dos o más homopolímeros, dos o más copolímeros, o uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros. Se puede preparar un fenol sustituido con hidrocarbilo alquilando fenol con una olefina o poliolefina descrita anteriormente, tal como un poliisobutileno o polipropileno, utilizando métodos de alquilación bien conocidos.

El polihidrocarbilo funcionalizado con un grupo amino terminal puede ser una amina sustituida con polialqueno. Un método de preparación de una amina sustituida con polialqueno implica hacer reaccionar un polímero de olefina halogenado con una amina, como se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.275.554; 3.438.757; 3.454.555; 3.565.804; 3.755.433; y 3.822.289. Otro método de preparación de una amina sustituida con polialqueno implica la reacción de una olefina hidroformilada con una poliamina e hidrogenar el producto de reacción, como se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.567.845 y 5.496.383. Otro método de preparación de una amina sustituida con polialqueno implica convertir un polialqueno por medio de un reactivo de epoxidación convencional con o sin catalizador, en el epóxido correspondiente y convertir el epóxido en la amina sustituida con polialqueno mediante reacción con amoníaco o una amina bajo las condiciones de aminación reductora, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.350.429. Otro método para preparar la amina sustituida con polialqueno implica la hidrogenación de un β-aminonitrilo, que se produce haciendo reaccionar una amina con un nitrilo, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.492.641. Otro método más para preparar la amina sustituida con polialqueno implica hidroformilar un polibuteno o poliisobutileno con un catalizador, tal como rodio o cobalto, en

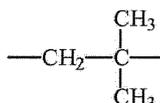
presencia de CO y H₂ a presiones y temperaturas elevadas, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.832.702.

5 Los métodos anteriores para la preparación de la amina sustituida con polialqueno tienen solo fines ilustrativos y no se pretende que sean una lista exhaustiva. Las aminas sustituidas con polialqueno de la presente invención no están limitadas en su alcance a los métodos de su preparación descritos anteriormente. En una realización, los polímeros de olefina utilizados para preparar la amina sustituida con polialqueno de la presente invención se obtienen a partir de polímeros olefínicos. Los polímeros olefínicos incluyen homopolímeros e interpolímeros de monómeros olefínicos polimerizables de 2 a 16 átomos de carbono, y en una realización de 2 a 6 átomos de carbono, y en una realización de 2 a 4 átomos de carbono. Los interpolímeros son aquellos en los que dos o más monómeros olefínicos se interpolimerizan de acuerdo con procedimientos convencionales bien conocidos para formar polialquenos que tienen unidades dentro de su estructura obtenidas a partir de cada uno de dichos dos o más monómeros olefínicos. Por lo tanto, "interpolímero o interpolímeros", como se emplea en la presente memoria, incluye copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Como será evidente para los expertos en la técnica, los polialquenos a partir de los que se obtienen las aminas sustituidas con polialqueno (a) a menudo se denominan convencionalmente poliolefinas. Los monómeros olefínicos a partir de los cuales se obtienen los polímeros olefínicos incluyen monómeros olefínicos polimerizables caracterizados por la presencia de uno o más grupos etilénicamente insaturados (es decir, >C=C<); es decir, son monómeros monoolefínicos tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuten(2-metil-1-buteno), monómeros de 1-octeno o poliolefínicos (generalmente monómeros diolefinicos), tales como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros olefínicos son usualmente olefinas terminales polimerizables; es decir, olefinas caracterizadas por la presencia en su estructura del grupo >C=CH₂. Sin embargo, los monómeros olefínicos internos polimerizables caracterizados por la presencia dentro de su estructura del grupo



25 también se pueden utilizar para formar los polialquenos.

Los ejemplos específicos de monómeros olefínicos terminales e internos que se pueden utilizar para preparar los polialquenos de acuerdo con técnicas de polimerización convencionales bien conocidas incluyen etileno; propileno; los butenos (butilenos), que incluyen 1-buteno, 2-buteno e isobuteno; 1-penteno; 1-hexeno; 1-hepteno; 1-octeno; 1-noneno; 1-deceno; 2-penteno; tetrámero de propileno; diisobutileno; trímero de isobutileno; 1,2-butadieno; 1,3-butadieno; 1,2-pentadieno; 1,3-pentadieno; 1,4-pentadieno; isopreno 1,5-hexadieno; 2-metil-5-propil-1-hexeno; 3-penteno; 4-octeno; y 3,3-dimetil-1-penteno. En una realización, el polímero olefínico se obtiene mediante polimerización de una corriente de refinería C₄ que tiene un contenido de buteno de 35 a 75 por ciento en peso y un contenido de isobuteno de 30 a 60 por ciento en peso, en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos típicamente contienen predominantemente (más de 80% de unidades repetitivas totales) unidades repetitivas de isobuteno de la configuración:



40 Las aminas que se pueden utilizar incluyen amoniaco, monoaminas, poliaminas o mezclas de las mismas, incluidas mezclas de diferentes monoaminas, mezclas de diferentes poliaminas y mezclas de monoaminas y poliaminas (que incluyen diaminas). Las aminas incluyen aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas y carbocíclicas. Las monoaminas y poliaminas se caracterizan por la presencia dentro de su estructura de al menos un grupo H-N<. Por lo tanto, tienen al menos un grupo amina primaria (p. ej., H₂N-) o secundaria (p. ej., 1 H-N<). Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

La forma más fácil de poner un grupo amino en un poliéter se ilustra en los ejemplos de esta memoria descriptiva. Los poli(óxidos de alqueno) funcionalizados con amino también están disponibles comercialmente en compañías tales como Huntsman con los nombres Surfaminas™ o Jeffaminas™.

Un sólido particulado preferido son los óxidos metálicos mixtos utilizados en la coloración de baldosas cerámicas y vidrio. Para los fines de esta invención, los óxidos metálicos mixtos se interpretan como el sólido que contiene al menos dos metales diferentes en los mismos o diferentes estados de oxidación. Una mejora concreta del uso de los dispersantes de esta descripción incluye la reducción de contaminantes metálicos derivados del desgaste abrasivo del equipo de molienda ya que los óxidos metálicos mixtos particulares son difíciles de moler y requieren esferas cerámicas duras para moler estos pigmentos. Los dispersantes de esta descripción tienden a acortar el tiempo de molienda requerido para alcanzar un tamaño de partícula deseable. Cuando se reduce el tiempo total de molienda en los molinos de esferas que utilizan esferas de cerámica dura, la cantidad de desgaste abrasivo tanto en las

esferas como en los componentes internos del molino generalmente se reduce. La reducción del desgaste abrasivo significa menos contaminantes metálicos de las partes internas del molino y las esferas se introducen en el producto molido. Si bien los contaminantes metálicos son generalmente de bajo color en la mayoría de los revestimientos a base de aglutinante de pigmentos, los contaminantes metálicos pueden afectar drásticamente al tono del color y la intensidad del color en óxidos metálicos mixtos disparados por encima de 600°C para colorear artículos de cerámica y vidrio.

Esta descripción también proporciona un método para moler un pigmento de óxido metálico que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen inicial superior a 1 µm en un líquido orgánico no polar hasta un tamaño de partícula de menos 600 nanómetros, comprendiendo dicho procedimiento; a) combinar un líquido orgánico no polar, un pigmento de óxido metálico, que incluye opcionalmente un material de esmalte vítreo, que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen de 50% en exceso de 1 µm, y un agente dispersante de fórmula

$[R-X]_m-Q$ en donde R es una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o una cadena de poliéter monosustituido obtenida a partir de poli(alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de C_3-C_{16} , o una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1; m es 1-3, preferiblemente 1 o 2; X es O, NG, N o mezclas de los mismos; G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos; moler dicho pigmento de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar, por ejemplo utilizando un molino de esferas a una velocidad de molienda de 0,4 a 8 Kw/hora por Kg de partículas o de 5 minutos a 60 horas de tiempo de molienda; confirmando que el diámetro medio de partícula del 50% del volumen de las partículas es inferior a 600 nanómetros. En una realización, el material particulado puede tener un diámetro de partícula promedio en volumen D_{50} de polvo seco en exceso de 1 micrómetro al comienzo del procedimiento de molienda.

Esta descripción también proporciona un procedimiento para imprimir digitalmente sobre artículos de cerámica o artículos de vidrio utilizando una tinta inyectada a través de una boquilla; a) proporcionando un pigmento mixto de óxido metálico dispersado en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 con un agente dispersante de fórmula $[R-X]_m-Q$, en donde R es

i) una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(óxido de alquileo C_3-C_{16})

con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de C_3-C_{16} , o

iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido residual libre y puede estar opcionalmente sustituido con un hidroxilo, un alquil éter C_1-C_4 y un halógeno o mezclas de los mismos; b) inyectando dicho óxido metálico dispersado en dicho líquido orgánico no polar utilizando dicho agente dispersante de acuerdo con una imagen digital para formar una imagen que se desarrolla sobre dicho artículo cerámico durante la cocción; c) opcionalmente, aplicando un esmalte sobre dicha imagen digital; y d) cocinando dicho artículo cerámico a una temperatura superior a 600°C o templando o recociendo dicho artículo de vidrio a una temperatura superior a 400°C para que dicho óxido metálico mixto desarrolle su color.

Se ha encontrado que ciertos dispersantes muestran una excelente capacidad para dispersar pigmentos inorgánicos

(particularmente los óxidos metálicos mixtos) para producir dispersiones no acuosas estables coloidalmente, dispersiones de tinta para inyección de tinta no acuosa y tintas de inyección de tinta no acuosas finales para la coloración de baldosas cerámicas o vidrio con impresoras de inyección de tinta. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 y un agente dispersante derivado de la reacción de un poliisobutileno o poli(óxido de alquileo) terminado con hidroxilo o amina que ha reaccionado con un ácido policarboxílico C₂-C₂₄. El producto de reacción puede ser representado por la fórmula (1)



en donde R es

- i) una cadena de hidrocarbilo C₂₀-C₂₀₀ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o
- ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(óxido de alquileo C₃-C₁₆) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de C₃-C₁₆, o
- iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o
- iv) un hidrocarbilo C₁-C₁₉ opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilo C₁-C₃₆ opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos.

En una realización, el producto de reacción representado por la Fórmula (1) [R-X]_m-Q puede tener una, dos o tres cadenas de polímeros R ancladas a Q y preferiblemente tiene solo una o dos cadenas de polímeros R ancladas a Q. En el caso donde m es 2 o más y hay dos o más cadenas de polímeros R ancladas a Q, estas pueden ser iguales o diferentes. En una realización, la fórmula [R-X]_m-Q puede contener un grupo R que se basa en una cadena de polihidrocarbilo y otro grupo R basado en una cadena de poliéter monosustituido y estos pueden tener diferentes pesos moleculares cuando m es 2 o más. En una realización, donde hay diferentes grupos R unidos a Q a través del enlace X en el que X es O, NG o N, X puede ser igual o diferente.

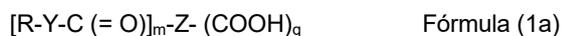
En una realización, la fórmula [R-X]_m-Q puede contener al menos un grupo R que se basa en una cadena de hidrocarbilo C₂₀-C₂₀₀ o una cadena de poliéter monosustituido o mezclas de las mismas combinadas con otro grupo R basado en un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₉ cuando m es 2 o más.

Los grupos hidrocarbilo C₁-C₁₉ amínicos, que pueden proporcionar los grupos R, se pueden obtener a partir de aminas que tienen el mismo intervalo de átomos de carbono. Estas incluyen aminas seleccionadas entre aminas primarias alifáticas lineales y ramificadas seleccionadas entre: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, 1-tetradecilamina, pentadecilamina, 1-hexadecilamina, octadecilamina, isopropilamina, sec-butilamina, isobutilamina, terc-butilamina, 1-metilbutilamina, 1,3-dimetilbutilamina, 3,3-dimetilbutilamina, 2-etilhexilamina, 3-dimetilaminopropilamina, etilendiamina, etanolamina, N-metiletilendiamina y N,N'-dimetiletilendiamina; aminas primarias alifáticas cíclicas seleccionadas entre: ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclohexanometilamina y cicloheptilamina; aminas primarias alifáticas insaturadas seleccionadas entre: alilamina y oleilamina; aminas aromáticas seleccionadas entre anilina, 2-etilanilina, 4-butilanilina, 4-ciclohexilanilina, 4-aminobifenilo, 1-aminonaftaleno, 2-aminonaftaleno, bencilamina, fenetilamina, 3-fenil-1-propilamina, 3-aminopropilimidazol, 4-fenilbutilamina, M-anisidina y P-fenetidina; aminas alifáticas secundarias seleccionadas entre: dimetilamina, N-etilmetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, N-metilbutilamina, N-metil-terc-butilamina, dibutilamina, dihexilamina, di-(2-etilhexil) amina, diisobutilamina, di-nonilamina, dipentilamina, di-dodecilamina, dioctilamina, dodecilamina, y N-metiloctadecilamina; aminas cíclicas alifáticas secundarias seleccionadas entre: N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina, diciclohexilamina, piperidina, morfolina y 4-metilpiperidina; aminas alifáticas secundarias insaturadas seleccionadas entre: N-metilalilamina y dialilamina; y aminas aromáticas secundarias seleccionadas entre: N-metililanilina, N-etilanilina, N-butilanilina, difenilamina, N-etil-1-naftilamina, N-

bencilmetilamina, N-etilbencilamina, N-metilfenilamina y 4-fenilpiperidina.

Los grupos hidrocarbilenos C_1-C_{19} con funcionalidad hidroxilo, que pueden proporcionar los grupos R, se pueden obtener a partir de alcoholes que tienen el mismo intervalo de átomos de carbono. Estos incluyen alcoholes alifáticos lineales y ramificados seleccionados entre: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, isopropanol, isobutanol, terc-butanol, 2-etilbutanol, 2-etilhexanol, 3-heptanol, 3,5,5-trimetilhexanol, 3,7-dimetiloctanol y los denominados alcoholes Guerbet, tales como los que están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Isofol™ (ex Condea GmbH), o mezclas de los mismos (los alcoholes Guerbet incluyen Isofol™ 12, 14T, 16); alcoholes alifáticos insaturados seleccionados entre: alcohol alílico, 4-penten-1-ol, 2-hexen-1-ol, 3-nonen-1-ol y 7-dodecen-1-ol; alcoholes alifáticos cíclicos seleccionados entre: ciclopentanol, ciclopentanometanol, ciclohexanol, ciclohexilmetanol, 4-ciclohexil-1-butanol, 4-etilciclohexanol y cicloheptanol; y alcoholes aromáticos seleccionados entre: fenol, orto-cresol, 2-etilfenol, 2-propilfenol, 2-alilfenol, 4-etilfenol, nonilfenol, 2-naftol, 4-fenilfenol, alcohol bencílico, alcohol sec-fenetílico, alcohol 4-etilbencílico, alcohol 4-butilbencílico, 2-naftalenometanol, alcohol fenetílico, 3-fenil-1-propanol y 4-fenil-1-butanol, alcohol cinamílico y 4-propoxifenol.

En una realización, la descripción proporciona un compuesto de Fórmula (1a) o sales del mismo:



- en donde R es
- i) una cadena de hidrocarbilenos $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o
 - ii) una cadena de poliéter monosustituido obtenida a partir de poli(alquilenos C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquilenos puede ser una mezcla de C_3-C_{16} , o
 - iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o
 - iv) un hidrocarbilenos C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

Y es O, NG, N-C(=O) en donde el carbono del grupo carbonilo está anclado a Z en un carbono diferente a cada $[R-Y-C(=O)]_m$ o mezclas de los mismos;

G es hidrógeno o un hidrocarbilenos C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con el átomo de nitrógeno;

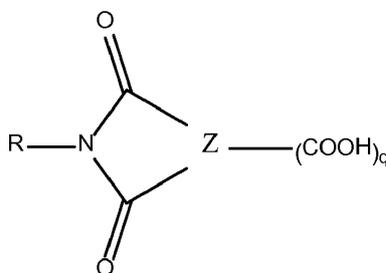
Q ha sido reemplazado en la Fórmula (1a) por un grupo $-(C(=O))_m-Z-(COOH)_q$ para ilustrar mejor cómo se pueden anclar múltiples grupos Y a Z;

Z es un enlace directo, o un radical alifático, arilo, alcarilo, aralquilo C_1 a C_{20} , o mezclas de los mismos que pueden contener opcionalmente halógeno y/o heteroátomos tales como O y N, y Z está unido a cada uno de $[R-Y-C(=O)]_m$ y cada uno $(COOH)_q$ en el mismo o diferentes átomos de carbono de Z;

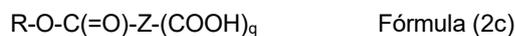
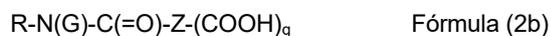
m es 1 - 3, y deseablemente 1 o 2, y más preferiblemente 1; y

q es un número entero de 1 a 5, y deseablemente 1 o 2.

En una realización, las estructuras representadas por las Fórmulas (2a), (2b) y (2c) muestran los diversos tipos de enlace entre R y Q de Fórmula (1) en donde Z es el grupo Q con los grupos carbonilo mostrados por separado.



Fórmula (2a)



El uso de polihidrocarbilo conectado a una especie de ácido mono- o poli-carboxílico a través de un enlace éster, amida o imida como cadena dispersante ha proporcionado dispersiones estables de tinta para inyección de tinta que contienen óxidos metálicos mixtos con bajos tamaños de partículas en un tiempo de molienda muy reducido, mejor filtrabilidad de las dispersiones que conduce a aumento del rendimiento de la base de molienda, sombras y dispersiones mucho más brillantes con menos impurezas metálicas encontradas en las dispersiones mixtas de óxido metálico.

El uso de poli(óxido de alquileo) conectado a una especie de ácido mono o policarboxílico a través de un enlace éster, amida o imida como cadena dispersante ha proporcionado dispersiones estables de tinta para inyección de tinta que contienen óxidos metálicos mixtos con bajos tamaños de partículas en un tiempo de molienda muy reducido, mejor capacidad de filtración de las dispersiones que conduce a un mayor rendimiento de la base de molienda, sombras mucho más brillantes y dispersiones con menos impurezas metálicas encontradas en las dispersiones mixtas de óxido metálico.

El grupo R, independientemente de si es polihidrocarbilo o un poli(óxido de alquileo), tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 3000 g/mol, y más deseablemente de 500 a 2500 o 2800 g/mol. En una realización, el polihidrocarbilo de R es poliisobutileno. Si R es poliisobutileno, el grupo final no reactivo puede ser isobutileno u otro hidrocarburo C₁-C₁₀. Tales poliisobutilenos con un doble enlace de carbono a carbono reactivo en o cerca de un extremo están disponibles comercialmente de varios proveedores. Los poliisobutilenos convertidos para que tengan un grupo amino terminal o grupo hidroxilo también están disponibles comercialmente. Si R es poli(óxido de alquileo), deseablemente tiene un grupo terminal reactivo antes del acoplamiento a través de X que era hidroxilo o amina. El otro grupo final de un poli(óxido de alquileo) útil en esta descripción es deseablemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆ o C₁ a C₂₀ relativamente no reactivo tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo o alquilo, que puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos del grupo terminal pueden incluir fenilo, naftilo, feniletilo, bencilo, octilfenilo, nonilfenilo, ciclopropilo, ciclohexilo, alquilos lineales o ramificados (incluidos alquilos ramificados derivados de iniciar el poli(óxido de alquileo) con alcoholes Guerbet.

Como se expuso anteriormente, el alquileo del poli(óxido de alquileo) puede tener de 3 a 16 átomos de carbono. El poli(óxido de alquileo) puede contener pequeñas cantidades de óxido de etileno, p. ej. menos de 5, 3, 2, o 1 por ciento en peso del poli(óxido de alquileo). Las unidades de alquileo preferidas del poli(óxido de alquileo) son unidades de alquileo lineales y ramificadas C₃ y C₄ tales como -CH₂CH₂CH₂CH₂O- o -CH₂CH(CH₃)CH₂O- o -CH₂CH(CH₃)O- o CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-. Las unidades de alquileo más grandes como el óxido de estireno, el 1,2-epoxidodecano y el 1,2-epoxihexadecano son posibles unidades repetidas, pero tienden a ser más costosas y posiblemente solo estén disponibles en cantidades limitadas. Por lo tanto, la cantidad de unidades de repetición de óxido de alquileo C₅-C₁₆ serán generalmente menores que la cantidad de unidades de repetición de óxido de alquileo C₃-C₄ en las composiciones preferidas.

En una realización, el compuesto de Fórmula (1) comprende un grupo R que contiene unidades repetidas de -CH₂CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH(CH₃)O- y/o -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-. En una realización, el poli(óxido de alquileo) comprenderá 80, 90, 95 o 100% de unidades repetidas de alquilenoxi C₃-C₄.

En una realización, Z-(COOH)_q puede ser el residuo de anhídrido de ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, dianhídrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ácido cítrico, anhídrido succínico, ácido malónico, ácido tartárico, ácido málico, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido etilendiaminotetraacético, anhídrido ftálico, ácido homoftálico, anhídrido glutárico, ácido oxálico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido tricarbálico, ácido agárico, ácido 1,3,5-ciclohexano-tricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 3-buteno-1,2,3-tricarboxílico, ácido etilendiaminotetrapropiónico, ácido 1,1-ciclohexanodiacético, ácido o anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido hexahidro-4-metilftálico, anhídrido homoftálico, anhídrido 4-metilftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido 3-nitroftálico, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido itacónico, anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico, anhídrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anhídrido maleico, anhídrido 1,4,5,6,7,7-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, dianhídrido biciclo(2,2,2)oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido hexadecanodioico, ácido múxico, ácido diglicólico, ácido fenilsuccínico, ácido aconítico, cloruro de anhídrido trimelítico, cloroacetato de etilo, cloruro de ftaloilo, cloruro de tereftaloilo o mezclas de los mismos. Si se enumera un anhídrido, también es deseable la forma ácida y viceversa.

En una realización, donde X es N o NG, el grupo R-N- o R-NG- puede ser el residuo de un monoalquiléter de poli(óxido de alquileo) o monoalcariléter monoamina. Los compuestos de monoamina de este tipo están disponibles comercialmente como la serie B de monoaminas Surfonamine™ de Huntsman Corporation. Los ejemplos específicos de aminas Surfonamine™ son B100.

En una realización, cuando X es O, el grupo R-O- puede ser el residuo de un monoalquiléter de poli(óxido de alquileo) o monoalcariléter alcohol. Los compuestos monoalcohólicos de este tipo están disponibles

comercialmente, tales como monobutil éter de polipropilenglicol de diversos pesos moleculares de Aldrich o con el nombre comercial Synalox™ de Dow o Polyglykol™ de Clariant. Los ejemplos específicos de Synalox™ son 100-D20, 100-40B, 100-50B, 100-D95 y 100-150B. Los ejemplos específicos de Polyglykol™ son B01/20, B01/40, B01/80, B01/120 y B01/240. El monoisotridecilo éter de polipropilenglicol está disponible bajo el nombre comercial Polyglykol™ de Clariant, un ejemplo específico es T01/35.

En una realización, el compuesto de Fórmula [R-X]_m-Q tiene la forma de una sal. Los ejemplos de un agente de formación de sales adecuado incluyen amoníaco, una monoalcanolamina, tal como etanolamina, N-metil etanolamina; o una di-alcanolamina tal como dietanolamina o N-metil dietanolamina; o una tri-alcanolamina tal como trietanolamina.

El dispersante polimérico se puede preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar una poliéter amina o poliisobutilenammina o poliéter alcohol con anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, dianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, monohidrato de ácido cítrico, y/o anhídrido succínico. El dispersante de esta descripción se puede preparar en una reacción directa. La poliéter amina o el poliéter alcohol pueden ser un copolímero de poli(óxido de propileno) y óxido de butileno dependiendo del tipo concreto de medio en el que se va a dispersar el óxido metálico mixto. La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura de al menos 70°C. La mezcla de una poli(oxialquilen)amina y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (y/o dianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico) se agita continuamente y se calienta durante un tiempo que oscila entre 30 minutos y 24 horas, o durante un período de aproximadamente 6 horas.

Cuando se prepara un compuesto imida del dispersante, la mezcla se agita típicamente a una temperatura de 100°C a 180°C, o a una temperatura de 100°C a 120°C. La temperatura de la mezcla se puede elevar hasta 120°C, o hasta 160°C, y mantener a esta temperatura durante una hora hasta 10 horas. La mezcla se deja enfriar a continuación lentamente a temperatura ambiente.

Para un dispersante que contiene un enlace amida, la mezcla se agita típicamente a una temperatura típicamente en el intervalo de 40°C a 100°C, reduciendo así la posibilidad de formar una estructura de imida. Para un dispersante que contiene un enlace éster, la mezcla se agita típicamente a una temperatura típicamente en el intervalo de 120 a 180°C durante 6 a 24 horas opcionalmente en presencia de un catalizador ácido tal como ácido orto-fosfórico.

Aplicación industrial

La coloración de baldosas cerámicas mediante la tecnología de inyección de tinta es una aplicación en rápido crecimiento debido a la variedad y calidad de las imágenes disponibles para la impresión digital a través de tintas de inyección. Los óxidos metálicos mixtos utilizados en procedimientos de impresión más antiguos para artículos de cerámica y baldosas a menudo eran demasiado grandes para pasar fácilmente por las boquillas de la mayoría de las impresoras de inyección de tinta. La provisión de dispersiones de tinta para inyección de tinta coloidalmente estables de óxidos metálicos mixtos con tamaños de partícula D₅₀ por debajo de 600 nm en diversos medios no polares en un corto tiempo de molienda ha sido problemática.

En una realización, el compuesto de Fórmula [R-X]_m-Q es un dispersante para pigmentos de óxidos metálicos mixtos del tipo utilizado para colorear artículos cerámicos tales como baldosas cerámicas o vidrio donde los pigmentos van a exponerse a cocción a 600°C o más para hacer que los pigmentos pasen de color de baja intensidad a un color permanente intenso.

El sólido particulado presente en la composición puede ser cualquier material sólido inorgánico (tal como un pigmento o un compuesto formador de esmalte que sea sustancialmente insoluble en el medio orgánico) y que después de la cocción a temperaturas elevadas proporciona un color deseable. En una realización, el sólido particulado es un pigmento. En otra realización, el sólido particulado es un compuesto rico en aluminio o sílice que ayuda a formar el compuesto de esmalte.

En una realización, la composición de la invención proporciona una eficacia de inyección mejorada, reduce el taponamiento de la boquilla, reduce la sedimentación y una inyección más consistente en aplicaciones en las que se inyecta un pigmento de óxido metálico mixto sobre un artículo cerámico, tal como una baldosa cerámica o sobre vidrio, de acuerdo con una imagen digital. En esta aplicación, el uso de los dispersantes de esta descripción da como resultado bajas concentraciones de contaminantes de desgaste por metal y óxido metálico del equipo de molienda y las esferas/bolas. En una realización, la composición proporcionó un menor tamaño de partícula de pigmento, mejor estabilidad coloidal, menores cantidades de metal arrastrado desde las superficies internas del molino y las esferas.

Los pigmentos preferidos para la coloración de objetos cerámicos o vidrio son Pigmento Amarillo 159 (Zr-Si-Pr, circón-amarillo de praseodimio o amarillo de praseodimio-circón) tal como Sicocer® F Yellow 2200 de BASF; Pigmento Rojo 232 (circón Zr-Si-Fe) tal como Sicocer® F Coral 2300 de BASF; Pigmento Rojo 233 (Ca-Sn-Si-Cr,

esfena rosa de cromo-estaño); Pigmento Marrón 33 (Zn-Fe-Cr, Espinela) tal como Sicocer® Brown 2700 de BASF; Pigmento Azul 72 (Co-Al-Cr, Cobalto azul Espinela); Pigmento Azul 28 (Co-Al espinela) tal como Sicocer® Blue 2501 de BASF; Pigmento Azul 36 (Co-Al espinela) tal como Sicocer® Cyan2500 de BASF; Pigmento Negro 27 (Co-Mn-Fe-Cr espinela) tal como Sicocer® Black 2900 de BASF; y Pigmento Blanco 12 (Zr-Si) tal como Sicocer® White EDT/AK-4409/2 de BASF.

El líquido orgánico de la invención es un líquido orgánico no polar. Mediante el término "polar" con respecto al líquido orgánico, se entiende que un líquido orgánico es capaz de formar enlaces de moderados a fuertes como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley et al. en Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Los líquidos orgánicos polares generalmente tienen una constante dieléctrica de 5 o más como se define en el artículo mencionado anteriormente. Los líquidos no polares tienen una constante dieléctrica de menos de 5.

Numerosos ejemplos específicos de tales líquidos con enlaces de hidrógeno moderadamente fuertes se proporcionan en el libro titulado "Compatibility and Solubility" de Ibert Mellan (publicado en 1968 por Noyes Development Corporation) en la Tabla 2.14 en las páginas 39-40 y todos estos líquidos caen dentro del alcance del término líquido orgánico polar.

En una realización, los líquidos orgánicos no polares son compuestos que contienen grupos alifáticos, grupos aromáticos o mezclas de los mismos, preferiblemente hidrocarburos de 6 a 40 átomos de carbono, ésteres de diversos ácidos carboxílicos de 4 a 30 átomos de carbono con alcoholes de 4 a 30 átomos de carbono, y óxidos de alqueno C₂ a C₄ de 1 a 5 unidades repetidas con hidroxilo, grupos terminales éter C₁-C₅ o éster C₂-C₅. Los líquidos orgánicos no polares incluyen hidrocarburos aromáticos no halogenados (p. ej., tolueno y xileno), hidrocarburos aromáticos halogenados (p. ej., clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno), hidrocarburos alifáticos no halogenados (p. ej., hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono tanto total como parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (p. ej., diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetano) y líquidos orgánicos no polares naturales (p. ej., aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos).

En una realización, los líquidos orgánicos no polares preferidos utilizados en la dispersión de los óxidos metálicos mixtos de cerámica con los dispersantes de Fórmula (1) en donde R es una cadena de poliéter incluyen producto destilado de petróleo (varias fracciones de ebullición que incluyen mezclas de alcanos y alcanos cíclicos C₁₆-C₂₀), parafina, alcohol mineral, octanoato de octilo, estearato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, dicaprilato de propilenglicol, metil éter de tripropilenglicol, dipropilenglicol(metil éter), di-propilenglicol (n-butil éter) e isopropil bisfenoles tales como 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano.

En una realización, los líquidos orgánicos no polares preferidos utilizados en la dispersión de los óxidos metálicos mixtos de cerámica con los dispersantes de Fórmula (1) en donde R es una cadena de poliisobutileno incluyen producto destilado de petróleo (varias fracciones de ebullición), parafina, alcohol mineral, octanoato de octilo, estearato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, dicaprilato de propilenglicol, e isopropil bisfenoles.

El líquido orgánico no polar, opcionalmente, contiene adicionalmente menos de 5, más deseablemente menos de 2, y preferiblemente menos de 1% en peso de agua basado en el peso de la dispersión en los medios. En una realización, el líquido orgánico carece de agua.

Si se desea, las composiciones pueden contener otros ingredientes opcionales, por ejemplo, resinas (donde estas no constituyen el líquido orgánico no polar), aglutinantes, agentes fluidificantes, agentes antisedimentación, plastificantes, tensioactivos, antiespumantes, modificadores de la reología, agentes niveladores, modificadores del brillo y conservantes.

Las composiciones contienen típicamente de 1 a 85% en peso del sólido particulado, dependiendo la cantidad precisa de la naturaleza del sólido y de las densidades relativas del sólido y el líquido orgánico no polar. Por ejemplo, una composición en donde el sólido es un material inorgánico, tal como un pigmento inorgánico, carga o expansor, en una realización contiene de 30 a 90% en peso del sólido basado en el peso total de la composición.

La composición se puede preparar por cualquiera de los métodos convencionales conocidos para preparar dispersiones para la coloración de artículos cerámicos cocidos por encima de 600°C o para vidrios recocidos o templados por encima de 400°C. Por lo tanto, el sólido, el líquido orgánico no polar y el dispersante se pueden mezclar en cualquier orden, a continuación, la mezcla se somete a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del sólido a un tamaño apropiado, por ejemplo, mediante molienda de bolas, molienda de esferas, molienda de grava o molienda de plástico hasta que se forme la dispersión. Se espera que se pueda utilizar

secuencialmente una variedad de tamaños de partículas y equipos de dispersión para minimizar el tiempo total de molienda y el gasto, de modo que un pigmento de gran tamaño de partículas se pueda dispersar en un medio continuo con el dispersante, una trituración pre-mezcla o pre-molienda inicial hasta un intervalo de tamaño de partícula deseado, y a continuación transferir a un molino de tipo esfera para descomponer aún más las partículas al diámetro D_{50} de 200-600 nanómetros (por volumen de mediciones de tamaño de partícula promedio).

Un procedimiento para moler un pigmento de óxido metálico que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen superior a $1 \mu\text{m}$ en un líquido orgánico no polar hasta un tamaño de partícula de menos de 600 nanómetros, comprendiendo dicho procedimiento; a) combinar un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5, un pigmento de óxido metálico que tiene un diámetro de partícula promedio en volumen en exceso de $1 \mu\text{m}$, un agente dispersante de fórmula $[\text{R-X}]_m\text{-Q}$, en donde R es

i) una cadena de hidrocarbilo $\text{C}_{20}\text{-C}_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

ii) una cadena de poliéter monosustituido de peso molecular de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquileo $\text{C}_3\text{-C}_{16}$) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo $\text{C}_3\text{-C}_{16}$, o

iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos; b) moler dicho pigmento de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar, por ejemplo utilizando un molino de esferas a una velocidad de molienda de 0,4 a 8 Kw/hora por Kg de partículas o durante 5 minutos a 60 horas de tiempo de molienda, y c) confirmar que el diámetro medio de partícula en volumen D_{50} es menor de 600 nanómetros.

En una realización, las esferas empleadas para moler los pigmentos de óxido metálico mixto son una esfera cerámica en lugar de una esfera metálica. En realizaciones adicionales, utilizando esferas de cerámica, es deseable que las esferas de cerámica sean dióxido de circonio, circonia estabilizada con itrio y/o carburo de silicio. Las esferas tienen a menudo de 0,3 a 0,4 mm de diámetro. Los molinos son a menudo molinos de esferas horizontales y un proveedor popular de los molinos es Netzsch. La molienda a menudo apunta a un valor medio de la distribución del tamaño de partícula donde se logran un diámetro de partícula promedio en volumen de D_{50} de 300 nm o menos y un D_{90} de 500 nm o menos. Un D_{50} de 300 nm es un valor en el que 50% de las partículas presentes en una distribución de tamaño de partículas tienen diámetros superiores a 300 nm y 50% tienen diámetros inferiores a 300 nm. Los tiempos de molienda son de 5 minutos a 60 horas, y más deseablemente de 5 minutos a 48 horas. En una realización, la energía utilizada por el molino durante el período de tiempo descrito anteriormente oscila entre 0,4 y 8 Kw/hora por Kg de partículas producidas para proporcionar partículas con D_{50} en el intervalo descrito anteriormente. Los molinos pueden utilizar algunos métodos de clasificación para separar partículas más pequeñas de partículas más grandes y a continuación moler las partículas de diferentes tamaños en diferentes extensiones. Se puede añadir disolvente durante la molienda para controlar la viscosidad, el contenido de sólidos, etc. El dispersante se puede añadir de forma secuencial o continua durante la molienda a medida que la molienda aumenta el área superficial de un gramo de pigmento y reduce su tamaño promedio de partícula de más de $1 \mu\text{m}$ a menos de 600, 500 o 300 nanómetros.

Si bien no desea estar limitado por la teoría, se propone la hipótesis de que algunos dispersantes son más eficaces para llegar a las superficies recién creadas durante la molienda y estabilizar las nuevas superficies de partículas fracturadas frente a la agregación en partículas más grandes. Algunos dispersantes están mejor anclados a los sólidos particulados y estabilizan mejor las partículas coloidalmente durante la mezcla de alta energía contra la aglomeración en agregados de mayor tamaño.

La composición de la presente invención es particularmente adecuada para dispersiones líquidas. En una realización, tales composiciones de dispersión comprenden:

- (a) de 0,5 a 60 partes de un sólido particulado;
 (b) de 0,5 a 30 partes de un compuesto de $[R-X]_m-Q$; y
 (c) de 10 a 99 partes de un líquido orgánico; en donde todas las partes son en peso y las cantidades (a) + (b) + (c) = 100.

5 En una realización, los dispersantes de fórmula $[R-X]_m-Q$ se pueden utilizar para preparar productos concentrados de pigmentos autodispersables o redispersables para colorear artículos de cerámica. En esta realización, se puede utilizar un medio continuo que se puede evaporar o eliminar por centrifugación para llevar a cabo la molienda y a continuación el pigmento con dispersante se puede concentrar, almacenar, enviar, etc., hasta que se necesite en forma de dispersión. Si se requiere una composición que comprende un sólido particulado y un dispersante de Fórmula $[R-X]_m-Q$ en forma seca, el líquido orgánico no polar es típicamente volátil, por lo que puede eliminarse fácilmente del sólido particulado mediante un simple medio de separación tal como la evaporación. En una realización, la composición comprende el líquido orgánico no polar.

15 Las composiciones de la invención son adecuadas para preparar bases de molienda en las que el sólido particulado se muele en un líquido orgánico no polar en presencia de un compuesto de Fórmula $[R-X]_m-Q$ o sales del mismo. Estas bases de molienda se pueden mezclar en proporciones precisas para formar colorantes para artículos cerámicos que tienen intensidad de color y tono específicos. Se espera que los colorantes para su aplicación mediante tecnología de inyección de tinta comprenderán al menos 3 y hasta 12 colores diferentes que pueden inyectarse con la tinta para formar una variedad de colores, tonos, intensidades, etc., en artículos de cerámica después de cocer a 600°C o más.

25 Típicamente, la base de molienda contiene de 20 a 60% en peso de partículas sólidas en base al peso total de la base de molienda. En una realización, el sólido particulado es no menos de 10 o no menos de 20% en peso de la base de molienda. Tales bases de molienda pueden contener opcionalmente un aglutinante añadido antes o después de la molienda.

30 La cantidad de dispersante en la base de molienda depende de la cantidad de partículas sólidas, pero típicamente es de 0,5 al 12% en peso de la base de molienda.

35 Las dispersiones y bases de molienda preparadas a partir de la composición de la invención son particularmente adecuadas como dispersiones de pigmentos para su uso en tintas con una base de disolvente para artículos cerámicos, especialmente cuando las tintas se aplican a partir de medios no acuosos, y especialmente objetos cerámicos impresos con inyección de tinta que se cuecen a 600°C o más para desarrollar la característica de color del pigmento, tales como baldosas para paredes y suelos.

Esta descripción también incluye un procedimiento para imprimir digitalmente sobre artículos de cerámica o artículos de vidrio utilizando una tinta inyectada a través de una boquilla;

40 a) proporcionando un pigmento de óxido metálico dispersado en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 con un agente dispersante de fórmula $[R-X]_m-Q$ en donde R es

45 i) una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o

ii) una cadena de poliéter monosustituido de peso molecular de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(óxido de alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C_3-C_{16} , o

50 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o

iv) un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

55 m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

60 G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas del mismo;

b) inyectar dicho óxido metálico dispersado en dicho líquido orgánico no polar utilizando dicho agente dispersante de acuerdo con una imagen digital para formar una imagen que se desarrolla en dicho artículo cerámico o artículo de vidrio durante la cocción;

c) opcionalmente, aplicar un esmalte sobre dicha imagen digital; y

5 d) disparar dicho artículo cerámico o artículo de vidrio a una temperatura elevada para provocar que dicho óxido metálico desarrolle su color.

Los recubrimientos o tintas preparadas a partir de dispersiones de óxidos metálicos mixtos y dispersantes de esta memoria descriptiva difieren de los recubrimientos y tintas convencionales con una base de aglutinante orgánico en dos detalles adicionales. El aglutinante (si lo hubiera) en los recubrimientos y tintas de esta memoria descriptiva es sustancialmente (p. ej., >90% en peso, >95% en peso, o >99% en peso basado en el recubrimiento o tinta secos y tratados con calor) material inorgánico en lugar de material orgánico. Una segunda diferencia significativa es que los dispersantes de esta memoria descriptiva se volatilizan o se queman significativamente (p. ej., >80% en peso, >90% en peso, o >99% en peso del dispersante se volatiliza o quema en base al peso del dispersante antes del tratamiento térmico). Por lo tanto, en los sistemas aglutinantes orgánicos, el dispersante orgánico se retiene en la tinta o recubrimiento final como una interfase entre el aglutinante y el material particulado. En las tintas y recubrimientos de esta memoria descriptiva, el dispersante solo está presente hasta el tratamiento térmico del artículo y el recubrimiento o la tinta. Después del tratamiento térmico, el dispersante se quema sustancialmente o se volatiliza de modo que el recubrimiento o la tinta y las partículas (p. ej., pigmento (óxido metálico mixto) o material vítreo del esmalte) estén sustancialmente libres de cualquier dispersante orgánico en la interfase entre las partículas y los materiales inorgánicos de la cerámica o el vidrio.

Los artículos cerámicos generalmente significarán una variedad de artículos útiles y decorativos formados a partir de arcilla y porcelana que desarrollan resistencia adicional a partir de un tratamiento a temperatura elevada (tal como 400 a 1200°C) que fusiona el material inorgánico proporcionando resistencia mecánica adicional y resistencia a los líquidos. Estos incluyen, pero no se limitan a, baldosas de varios tamaños y formas, tazas, frascos, vasijas, otros recipientes de almacenamiento, cuencos, platos, utensilios, joyas, ladrillos, etc. Los artículos cerámicos pueden ser destinados para su uso dentro de una vivienda o para uso exterior, tal como en la construcción de edificios.

Los artículos de vidrio incluyen artículos de vidrio funcionales y decorativos. El vidrio difiere de la cerámica en que la cerámica es generalmente translúcida en el mejor de los casos donde el vidrio (a menos que esté intensamente coloreado) es generalmente transparente en espesores de aproximadamente 0,5 mm, de modo que la letra de tamaño diez se puede leer a través de paneles de vidrio bajo condiciones normales de luz solar. Para el propósito de esta memoria descriptiva, los artículos de vidrio generalmente tendrán altas concentraciones de sílice (p. ej., SiO₂) de al menos 50% en peso basado en la porción de vidrio completa del artículo. Los ejemplos de composiciones de vidrio incluyen vidrio de óxido de plomo con 59% en peso de sílice, 2% en peso de Na₂O, 25% en peso de PbO, 12% en peso de K₂O, 0,4% en peso de alúmina y 1,5% en peso de Zn; vidrio de borosilicato de sodio con aproximadamente 81% en peso de sílice, 12% en peso de B₂O₃, 4,5% en peso de Na₂O y 2% en peso de Al₂O₃; vidrio de ventana de sosa-cal-sílice con aproximadamente 72% en peso de sílice, 14,2% en peso de Na₂O, 25% en peso de MgO, 10% en peso de CaO y 0,6% en peso de Al₂O₃; y vidrio de sílice fundido con más de 95% en peso de sílice. Los artículos de vidrio generalmente pueden incluir, entre otros, paneles de vidrio (incluidos paneles curvos y no planos), tubos, viales, botellas, vasos de precipitados, matraces, vasos, tazas, platos, cuencos, sartenes, lentes, recipientes, frascos, esferas/bolas, etc. En el pasado, se había utilizado la serigrafía para decorar algunos recipientes de vidrio y artículos con pigmentos de tipo de óxido metálico mixto formados en una tinta inorgánica. Estos pueden identificar de forma permanente los contenidos con fuente, contenido o identificación de marca registrada.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención.

50 Ejemplos

Ejemplo de Dispersante 1

Una polieteramina de MW1700 (134,8 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de butileno seguido de la adición catalizada por bases del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (80% de actividad)), y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (10 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 2 horas, la temperatura se aumentó a 160°C. Después de 1 hora a 160°C, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar oscuro (140 partes) con un índice de acidez de 23,9 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 2

Una polieteramina de MW1650 (300 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de

propileno seguido de la adición catalizada por base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (85% de actividad)), y monohidrato de ácido cítrico (30 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger agua. Después de 2 horas, la temperatura se aumentó a 150°C. Después de 8 horas a 150°C, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar (315 partes) con un índice de acidez de 25,1 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 3

Una polieteramina de MW1700 (220 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de butileno seguido de la adición catalizada por base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (80% de actividad)), y monohidrato de ácido cítrico (20 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger agua. Después de 2 horas, la temperatura se aumentó a 150°C. Después de 8 horas a 150°C, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar (230 partes) con un índice de acidez de 23 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 4

Una polieteramina de MW1650 (100 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno seguido de la adición catalizada por base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (85% de actividad)), y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (8,3 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 2 horas, la temperatura se aumentó a 160°C. Después de 1 hora a 160°C, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar oscuro (106 partes) con un índice de acidez de 27,7 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 5

La surfonamina B100 (ex Huntsman) (91,7 partes) y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (17,6 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y un con aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 14 horas, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar (103 partes) con un índice de acidez de 49,6 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 6

Una polieteramina de MW1700 (102,2 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de butileno seguido de la adición catalizada por base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (80% de actividad)), y anhídrido succínico (4,4 partes) se calentaron a 70°C bajo nitrógeno agitando. Después de 3 horas, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido viscoso de color naranja (230 partes) con un índice de acidez de 23,8 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 7

Una polieteramina de MW1650 (105,4 partes), (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno seguido de la adición catalizada por la base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (85% de actividad)), y el ácido homoftálico (8,9 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 2 horas, la temperatura se aumentó a 160°C. Después de 3,5 horas a 160°C, la mezcla se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color ámbar oscuro (106 partes) con un índice de acidez de 25 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 8

Una poliisobutilenammina de MW1060 (65% activo en aceite de hidrocarburo) (537,35 partes) (derivado de poliisobutileno y etilendiamina) y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (63,3 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger cualquier disolvente y agua. Después de 1 hora, la temperatura se aumentó a 160°C. Después de otras 3 horas a 160°C, la mezcla se dejó enfriar a 100°C agitando, y a continuación se añadió Exxsol D140 (181,6 partes). La mezcla se agitó durante 1 hora y después se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color negro (757 partes) (55% de actividad).

Ejemplo de Dipersante 9

Una poliisobutilenammina de MW1060 (65% activo en aceite de hidrocarburo) (89,6 partes) (derivado de poliisobutileno y etilendiamina) y monohidrato de ácido cítrico (11,5 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger cualquier disolvente y agua. A continuación, se añadió Exxsol D140 (20 partes). Después de 1 hora, la temperatura se aumentó a 160°C. Después

de otras 7,5 horas a 160°C, la mezcla se dejó enfriar a 100°C agitando y a continuación se vertió en un frasco de vidrio. Se obtuvo un líquido de color negro (85 partes) (77% de actividad).

Ejemplo de Dipersante 10

Un poliéter alcohol de MW1600 (963,6 partes), (derivado de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno), monohidrato de ácido cítrico (126,1 partes) y ácido orto-fosfórico (3,25 partes) se calentaron a 170°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 10 horas, se obtuvo un líquido de color naranja con un índice de acidez de 63,2 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 11

Un poliéter alcohol de MW1600 (61,9 partes), (derivado de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno), anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (7,57 partes) y ácido orto-fosfórico (0,7 partes) se calentaron a 120°C bajo nitrógeno agitando y con un condensador instalado. Después de 24 horas, se añadió polieteramina de MW1650 (7,96 partes) (derivada de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno seguido de la adición catalizada por base del poliéter alcohol resultante a acrilonitrilo y posterior hidrogenación para proporcionar una amina (85% de actividad)). Después de 3 horas se retiró el condensador. Después de 16 horas y media, se obtuvo un líquido transparente de color pardo con un índice de acidez de 62,85 mg de KOH/g.

Ejemplo de Dipersante 12

Un poliéter alcohol de MW1600 (481,8 partes), (derivado de un alcohol C₁₂-C₁₅ que había reaccionado con óxido de propileno), monohidrato de ácido cítrico (62,99 partes) y el ácido orto-fosfórico (1,63 partes) se calentaron a 170°C bajo nitrógeno agitando y con un aparato Dean Stark instalado en el recipiente para recoger el agua. Después de 18 horas, se obtuvo un líquido de color naranja con un índice de acidez de 32,96 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo A

El Ejemplo Comparativo A es el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos Núm. 7.265.197 utilizando Jeffamine™ M2005 (200 partes) y anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (17,75 partes) para proporcionar un líquido de color ámbar (211 partes) con un índice de acidez de 30,2 mg de KOH/g.

Pruebas Comparativas de molienda

Dispersiones de Pigmento Rojo 233

Las dispersiones se preparan disolviendo dispersantes (28,69 partes como 100% de actividad) en Exsol D140 (ex. ExxonMobil) (205,06 partes). Se añadió pigmento Sicocer F Pink 10307 (ex. BASF) (191,25 partes) a cada mezcla y cada una se premezcló utilizando un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 60 minutos.

Dispersiones de Pigmento Marrón 33

Las dispersiones se preparan disolviendo dispersantes (24 partes como 100% de actividad) en Exsol D140 (ex. ExxonMobil) (216 partes). Se añadió pigmento Sicocer F Brown 2726 (ex. BASF) (160 partes) a cada mezcla y cada una se premezcló utilizando un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 60 minutos.

Dispersiones de Pigmento Amarillo 159

Las dispersiones se preparan disolviendo dispersantes (27 partes como 100% de actividad) en Exsol D140 (ex., ExxonMobil) (193 partes). Se añadió pigmento Sicocer F Yellow 2214 (ex. BASF) (180 partes) a cada mezcla y cada una se premezcló utilizando un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 60 minutos.

Dispersiones de Pigmento Amarillo 159 en Cocoato de Etilhexilo y Laurato de Isopropilo

Las dispersiones se preparan disolviendo dispersantes (36,05 partes como 100% de actividad) en cocoato de etilhexilo (p. ej., Croda) (160,28 partes) y Laurato de Isopropilo (p. ej., Sigma Aldrich) (53,43 partes). Se añadió pigmento Sicocer F Yellow 2214 (p. ej., BASF) (200,25 partes) a cada mezcla y cada una se premezcló utilizando un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 30 minutos.

Dispersiones de Pigmento Amarillo 159 en Miristato de Isopropilo y Adipato de Di-Octilo

Las dispersiones se preparan disolviendo dispersantes (21,60 partes como 100% de actividad) en Miristato de

IsoPropilo (ex. Sigma Aldrich) (198,72 partes) y adipato de di-octilo (ex. Sigma Aldrich) (49,68 partes). Se añadió pigmento Sicocer F Yellow 2214 (p. ej., BASF) (180 partes) a cada mezcla y cada una se premezcló utilizando un impulsor de diente de sierra a 2000 rpm durante 30 minutos.

- 5 Cada premezcla se molió utilizando un Netzsch LabStar/Mini Mill y una cámara de molienda "mini" (0,161) en las siguientes condiciones; una carga de esferas al 75% de esferas YZ® de 0,3-0,4 mm a 4000 rpm, una velocidad de bombeo de 15 rpm y una temperatura del molino de 30-40°C; hasta que se alcanzó un tamaño de partícula de D₅₀ menor de 500 nm y un D₉₀ de menos de 900 nm. YZ® es una marca registrada de Nikkato Corporation y el medio de molienda es un desarrollo conjunto de Nikkato Corp. y Tosoh Corp. de Tokio, Japón. Los tamaños de las partículas se obtuvieron tomando una muestra de la dispersión de molienda (0,04 partes) y diluyéndola en tolueno (8 partes) y midiendo el tamaño de partícula en un analizador de tamaño de partícula Nanotracs DLS.

Tabla 1: Dispersiones Pigmento Rojo 233

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante 1 | 40 | 20 | 19 | 283/453 | 341/505 |
| Ejemplo de Dipersante 2 | 60 | 17 | 14 | 303/468 | 411/713 |
| Ejemplo de Dipersante 4 | 90 | 14.5 | 18 | 294/473 | 291/460 |
| Ejemplo de Dipersante 5 | 30 | 10 | 18 | 299/388 | 302/490 |
| Ejemplo de Dipersante 6 | 60 | 21 | 18 | 369/742 | 328/691 |
| Ejemplo de Dipersante 7 | 50 | 17 | 14 | 306/453 | 336/543 |
| Ejemplo de Dipersante 8 | 60 | 25 | 22 | 335/518 | 335/509 |
| Ejemplo de Dipersante 9 | 60 | 33 | 23 | 434/818 | 386/710 |
| Ejemplo de Dipersante 10 | 45 | 16 | 11,5 | 271/399 | 264/382 |
| Ejemplo de Dipersante 12 | 45 | 16,5 | 15 | 273/436 | 243/416 |
| Ejemplo comparativo A | Sin Molienda | N/A | N/A | N/A | N/A |
| Control (sin dispersante) | N/A | N/A | N/A | nm | nm |

El control falló y se gelificó en la molienda.
* 1 cps = 1 mPa · s

15

Tabla 2: Dispersiones de Pigmento de Color Marrón 33

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante 1 | 60 | 9 | 12.5 | 241/461 | 275/416 |
| Ejemplo de Dipersante 3 | 60 | 10,5 | 14 | 244/535 | 278/424 |

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante 6 | 60 | 9 | 15,5 | 253/400 | 250/401 |
| Ejemplo de Dipersante 8 | 120 | 23 | 21 | 264/638 | 290/401 |
| Control (sin dispersante) | N/A | N/A | N/A | 693 | 3850 |

El control falló y se gelificó en la molienda.
* 1 cps = 1 mPa · s

Tabla 3: Dispersiones de Pigmento Amarillo 159

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante 1 | 60 | 17 | 17 | 268/430 | 241/367 |
| Ejemplo de Dipersante 3 | 30 | 13 | 14 | 412/527 | 236/569 |
| Ejemplo de Dipersante 6 | 30 | 16 | 16 | 281/381 | 285/404 |
| Ejemplo de Dipersante 8 | 120 | 33 | 29 | 283/560 | 259/391 |
| Control (sin dispersante) | N/A | N/A | N/A | nm | nm |

El control falló y se gelificó en la molienda.
* 1 cps = 1 mPa · s

Tabla 4: Dispersiones de Pigmento Amarillo 159 en Coccoato de Etilhexilo y Laurato de Isopropilo

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante 11 | 90 | 25 | 22.5 | 273/586 | 245/482 |
| Control (sin dispersante) | N/A | N/A | N/A | nm | nm |

El control falló y se gelificó en la molienda.
* 1 cps = 1 mPa · s

5

Tabla 5: Dispersiones de Pigmento Amarillo 159 en Miristato de Isopropilo y Adipato de Di-Octilo

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Ejemplo de Dipersante | 45 | 16 | 15 | 241/310 | 235/482 |

ES 2 749 075 T3

| Agente | Tiempo de molienda minutos | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ | Viscosidad cps* @ 30 s ⁻¹ (después de 3 semanas a 40°C) | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ | Tamaño de partícula nm D ₅₀ /D ₉₀ (después de 3 semanas a 40°C) |
|---|----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| 1 | | | | | |
| Ejemplo de Dipersante 4 | 45 | 18 | 17 | 253/354 | 256/382 |
| Control (sin dispersante) | N/A | N/A | N/A | nm | nm |
| El control falló y se gelificó en la molienda. * 1 cps = 1 mPa · s | | | | | |

- 5 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a que se hace referencia en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta a excepción de cualquier aceite disolvente o diluyente, que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Se debe entender que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y razón establecidos en la presente memoria se pueden combinar independientemente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un sólido particulado, un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 y un agente dispersante de fórmula (1)

5



en donde R es

- 10 i) una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o
 ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C_3-C_{16} y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso del poli(óxido de alquileo), de unidades repetidas de óxido de etileno, o
 15 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o
 iv) un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

20

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

25

G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

30

Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos, y en donde el sólido particulado es un pigmento mixto de óxido metálico que desarrolla su intensidad de color y tonalidad después de cocer a temperaturas elevadas.

35

2. La composición según la reivindicación 1, en donde R es un compuesto de poliisobutileno de peso molecular de 500 a 2800 g/mol.

40

3. La composición según la reivindicación 1, en donde R es un compuesto de poli(óxido de alquileo) de peso molecular de 500 a 2800 g/mol y en donde el grupo monosustituido en dicha cadena de poliéter es un hidrocarbilo C_1-C_{36} .

45

4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde X es un enlace amida, en donde X es un enlace imida, o en donde X es un enlace éster.

50

5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde Q se obtiene a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido del mismo, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, oxígeno y/o nitrógeno y que tiene al menos un grupo arilo y que tiene de 2 a 6 grupos carbonilo en el ácido carboxílico, anhídridos del mismo o mezclas de los mismos, o en donde Q se obtiene a partir de un ácido policarboxílico alifático y/o un anhídrido del mismo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, oxígeno y/o nitrógeno.

55

6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sólido particulado es al menos un pigmento cerámico de óxidos metálicos mixtos que contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica seleccionados entre Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (más deseablemente contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn y Zr).

60

7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el sólido particulado inorgánico está presente de 20 al 60% en peso de dicha composición.

8. Un procedimiento para moler una partícula inorgánica, que tiene un diámetro medio de partícula volumen D_{50} de polvo seco en exceso de 1 μm , en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5, a un tamaño de partícula D_{50} de menos de 600 nanómetros, comprendiendo dicho procedimiento;

a) combinar el líquido orgánico no polar, comprendiendo dicho material particulado inorgánico un pigmento de óxido metálico mixto, que incluye opcionalmente un material de esmalte vítreo, que tiene un diámetro medio de partícula en volumen D_{50} de polvo seco en exceso de 1 μm , y un agente dispersante de fórmula



en donde R es

- 10 i) una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o
 15 ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C_3-C_{16} y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso del poli(óxido de alquileo), de unidades repetidas de óxido de etileno, o
 20 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o
 iv) un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

25 G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una amina; y

30 Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos;

b)

- 35 (i) moler dicho pigmento mixto de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar utilizando un molino de esferas durante 5 minutos a 60 horas; o
 (ii) moler dicho pigmento mixto de óxido metálico dispersado con dicho agente dispersante en dicho líquido orgánico no polar utilizando un molino de esferas a una velocidad de molienda de 0,4 a 8 Kw/hora por Kg de partículas; y

40 c) confirmar que el diámetro medio de partícula en volumen D_{50} es menos de 600 nanómetros.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde dicho pigmento de óxido metálico contiene una combinación de dos o más elementos diferentes en forma de cationes seleccionados del grupo de Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (conteniendo más deseablemente una combinación de dos o más elementos en forma de cationes seleccionados del grupo de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si, Sn, Ti, Zn y Zr) y en donde si R es una cadena de poliéter monosustituido, el grupo monosustituido en dicha cadena de poliéter es un hidrocarbilo C_1-C_{36} .

10. Un procedimiento para imprimir digitalmente sobre un artículo de cerámica o sustrato de artículo de vidrio utilizando una tinta inyectada a través de una boquilla;

a) proporcionando un óxido metálico mixto dispersado en un líquido orgánico no polar que tiene una constante dieléctrica de menos de 5 con un agente dispersante de fórmula



en donde R es

- 60 i) una cadena de hidrocarbilo $C_{20}-C_{200}$ unida a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, o
 ii) una cadena de poliéter monosustituido de 300 a 3000 g/mol obtenida a partir de poli(alquileo C_3-C_{16}) con un grupo de conexión de 1 a 15 átomos para unirse a un grupo terminal hidroxilo o amina que reacciona para formar X, donde el óxido de alquileo puede ser una mezcla de óxido de alquileo C_3-C_{16} y en donde dicha cadena de poliéter incluye opcionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso

del poli(óxido de alquileo), de unidades repetidas de óxido de etileno, o
 iii) una combinación de i) y ii) cuando m es mayor que 1; o
 iv) un hidrocarbilo C_1-C_{19} opcionalmente sustituido con heteroátomos, tales como O y N, unidos a
 un hidroxilo o amina que reacciona con un carbonilo de Q para formar X con una combinación de i) o
 ii) o mezclas de los mismos, cuando m es mayor que 1;

m es 1-3, preferiblemente 1 o 2;

X es O, NG, N o mezclas de los mismos;

G es H o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{36} opcionalmente sustituido, o es el residuo de una adición de
 Michael de un (met)acrilato de alquilo o (met)acrilamida opcionalmente sustituidos con X cuando es una
 amina; y

Q se obtiene a partir de un compuesto de 2 a 24 átomos de carbono que contiene al menos 2 o más
 ácidos carboxílicos o derivados de los mismos, tales como 1 o más grupos anhídrido, donde la conexión
 entre X y Q está representada por un grupo éster, amida o imida a partir del acoplamiento del compuesto
 de Q a través de reacciones formadoras de éster, amida o imida con X, y Q contiene al menos un grupo
 carboxilo ácido libre residual y opcionalmente puede contener heteroátomos, tales como O y N, y
 halógenos tales como Cl y Br o mezclas de los mismos;

b) inyectando dicho óxido metálico mixto disperso en dicho líquido orgánico no polar utilizando dicho agente
 dispersante sobre dicho sustrato, opcionalmente donde sobre dicho sustrato se han aplicado una o más capas
 de esmalte, para formar una imagen digital pigmentada sobre dicho sustrato en donde dicha imagen se
 convierte en una imagen coloreada al cocer dicho sustrato de cerámica o calentar dicho sustrato de vidrio para
 proporcionar templado o recocido; c) opcionalmente, aplicando un esmalte sobre dicha imagen digital; y
 d) calentando dicho artículo cerámico a una temperatura elevada o calentando dicho artículo de vidrio para
 recocerlo o templarlo, en donde dicha imagen del óxido metálico desarrolla una intensidad de color óptima al
 calentar hasta su color.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el pigmento de óxido metálico mixto que desarrolla su
 intensidad de color y tono después de cocer a 600°C o más para un sustrato cerámico o 400°C o más para un
 sustrato de vidrio y en donde si R es una cadena de poliéter monosustituido el grupo monosustituido en dicha
 cadena de poliéter es un hidrocarbilo C_1-C_{36} .

12. El procedimiento de la reivindicación 10 u 11, en donde dicho óxido metálico es al menos un pigmento cerámico
 de óxidos metálicos mixtos que contiene una combinación de dos o más elementos en forma catiónica
 seleccionados del grupo de Al, Mg, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pr, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn y Zr (conteniendo más
 deseablemente una combinación de dos o más elementos en forma catiónica de Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Pr, Sb, Si,
 Sn, Ti, Zn y Zr).

13. El procedimiento de la reivindicación 10 u 11, en donde dicho óxido metálico está presente en dicha dispersión
 de óxido metálico en líquido orgánico no polar a una concentración de 20 a 60% en peso.

14. El procedimiento de las reivindicaciones 10, 11, 12 o 13; en donde R es una cadena de poliéter monosustituido y
 dicho líquido orgánico no polar se selecciona entre producto destilado de petróleo (varias fracciones de ebullición
 que incluyen alcanos $C_{16}-C_{20}$ lineales y ramificados, alcanos cíclicos y mezclas de los mismos; y alcohol mineral
 (hidrocarburos C_7-C_{12} con un contenido máximo de 25% de hidrocarburo aromático C_7-C_{12}), octonoato de octilo,
 estearato de 2-etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo,
 dicaprilato de propilenglicol, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol,
 tripropilenglicol (metil éter), dipropilenglicol (metil éter), di-propilenglicol (n-butil éter) e isopropil bisfenoles tales como
 2,2-bis (4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano y sus mezclas.

15. El procedimiento de las reivindicaciones 10, 11, 12 o 13; en donde R es un poliisobutileno y dicho líquido
 orgánico no polar se selecciona entre producto destilado de petróleo (varias fracciones de ebullición que incluyen
 alcanos $C_{16}-C_{20}$ lineales y ramificados, alcanos cíclicos y mezclas de los mismos; y alcohol mineral (hidrocarburos
 C_7-C_{12} con un contenido máximo de 25% de hidrocarburos aromáticos C_7-C_{12}), octonoato de octilo, estearato de 2-
 etilhexilo, cocoato de 2-etilhexilo, adipato de di-octilo, laurato de isopropilo, cocoato de etilhexilo, dicaprilato de
 propilenglicol, bis-2-etilhexanoato de tripropilenglicol, mono-2-etilhexanoato de tripropilenglicol e isopropil bisfenoles
 tales como el 2,2-bis (4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano, y mezclas de los mismos.