



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2014 000486-6 A2



* B R 1 0 2 0 1 4 0 0 0 4 8 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 09/01/2014

(43) Data da Publicação: 28/07/2015
(RPI 2325)

(54) Título: DERIVADOS DE CICLOHEXIL-MANITOL DIKETAL COMO VEÍCULOS MODIFICADORES E FORMADORES DE GEL

(51) Int.CI.: C07D317/72; C09D11/02

(30) Prioridade Unionista: 18/01/2013 US 13/745,495

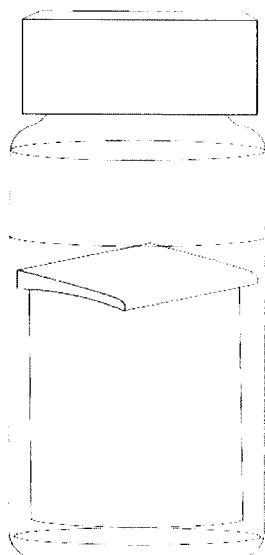
(73) Titular(es): XEROX CORPORATION

(72) Inventor(es): GUERINO SACRIPANTE, NAVEEN CHOPRA

(57) Resumo: DERIVADOS DE CICLOHEXIL-MANITOL DIKETAL COMO VEÍCULOS MODIFICADORES E FORMADORES DE GEL

São divulgados aqui derivados de ciclohexil-manitol diketal como veículos modificadores e formadores de gel tendo uma fórmula de:

em que cada R1 e R2 é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril ou halogênio; m é de 1 a 10; e n é de 1 a 10



DERIVADOS DE CICLOHEXIL-MANITOL DIKETAL COMO VEÍCULOS MODIFICADORES E FORMADORES DE GEL

[001] Formadores de gel têm encontrado utilização em numerosas aplicações industriais variando de óleo e gás a tintas, e produtos de cuidados pessoais, tais como, maquiagem, cremes e loções. São providos aqui materiais formadores de gel que possam ser utilizados para aprimorar as propriedades das ceras, tal como aumentar o ponto de derretimento e temperatura de amolecimento das ceras (ou seja, temperatura em que a cera se torna transparente).

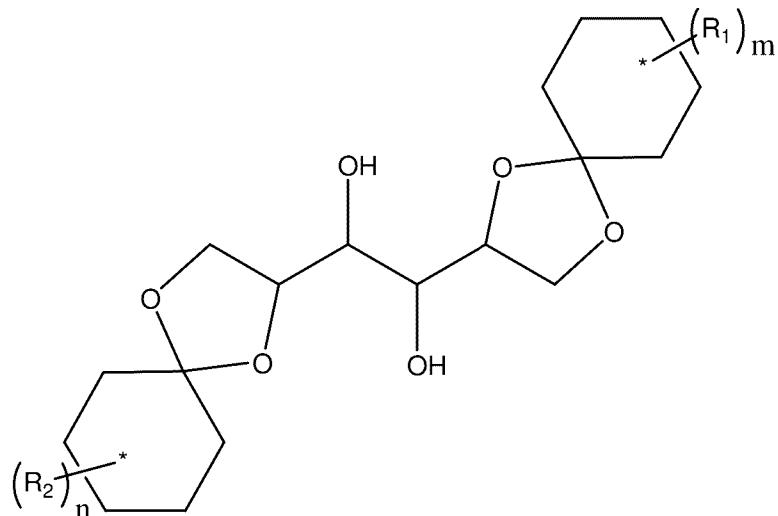
[002] A maioria dos veículos incluindo cera e hidrocarbonetos têm baixos pontos de derretimento variando de 50 °C a 70 °C. Em várias aplicações industriais é benéfico incorporar veículos tendo pontos de derretimento mais altos. Por exemplo, na impressão de tinta a jato com tintas de derretimento quente (mudança de fase) as tintas com mudança de fase contêm uma significante porcentagem de veículos, por exemplo, ceras, que derretem em pontos de derretimento muito mais altos que a variação típica de 50 °C a 70 °C, por exemplo, a 100 °C ou mais, ou a 120 °C ou mais. Assim, existe uma necessidade de aprimorar as propriedades dos veículos (por exemplo, ceras), particularmente em tintas com mudança de fase para uma robustez melhor e modificar suas propriedades (por exemplo, pontos de derretimento, pontos de gota e pontos de amolecimento).

[003] Processos de impressão de tinta a jato podem empregar tintas que são sólidas a temperatura ambiente e líquidas a elevadas temperaturas. Tais tintas podem ser referidas como tintas sólidas, tintas de derretimento quente, tintas com mudança de fase e semelhantes. Nos processos de impressão a jato de tinta empregando tintas de derretimento quente, a tinta sólida é derretida pelo aquecedor no aparelho de impressão e utilizados (jateados) como um líquido em uma maneira similar com a da impressão a jato de tinta convencional. Ao entrar em contato com o meio de gravação de impressão a tinta derretida solidifica rapidamente, permitindo que o corante permaneça substancialmente na superfície do meio de gravação ao invés de ser transportado ao meio de gravação (por exemplo, papel) pela ação capilar, desse modo possibilitando mais alta densidade de impressão do que é geralmente obtido com tintas líquidas. Vantagens de uma tinta com mudança de fase na impressão a jato de tinta são assim a eliminação de potencial derramamento da tinta durante o manuseio, uma variação maior da densidade e qualidade, mínimo enrugamento ou distorção do papel, reduzido

print-through, e possibilitando períodos indefinidos de não impressão sem o perigo de entupimento do bico, até mesmo sem tampar os bicos.

[004] De acordo com as modalidades ilustradas aqui, é provido um formador de gel tendo uma fórmula de:

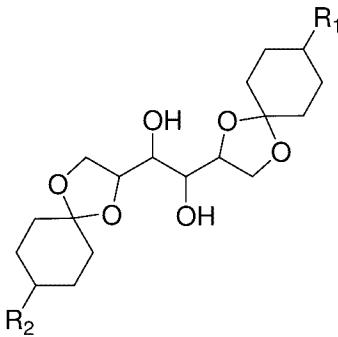
5



em que cada R_1 e R_2 é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril ou halogênio; m é de 1 a 10; e n é de 1 a 10.

[005] Em outras modalidades, é provida uma composição de formador de gel tendo uma fórmula de:

10

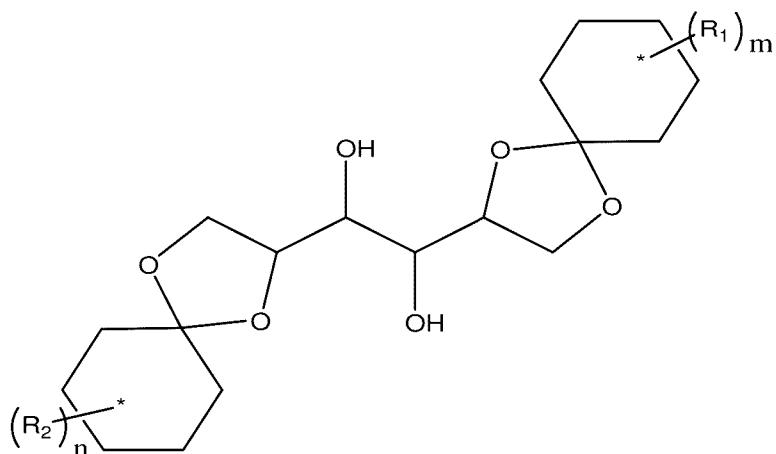


em que R_1 e R_2 são tanto t-butil quanto fenil.

[006] Em certas modalidades, é provida uma tinta com mudança de fase compreendendo:

[007] um veículo; e

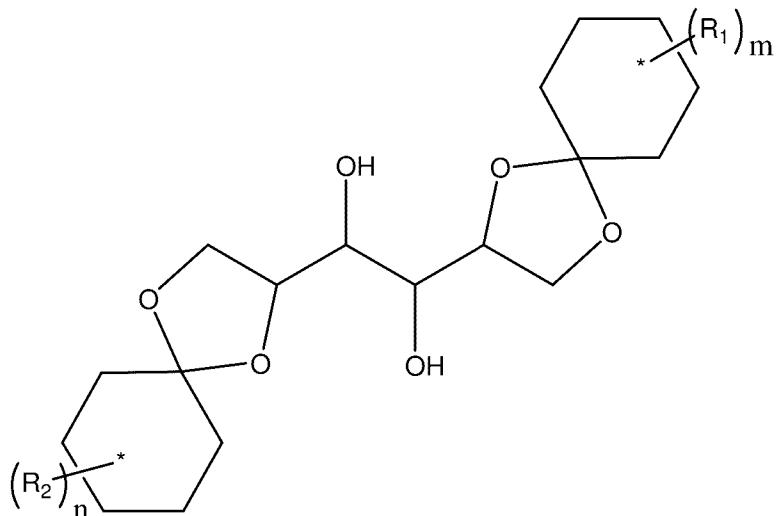
15 [008] um formador de gel tendo uma fórmula de:



em que R_1 e R_2 é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril, ou halogênio, m é de 1 a 5; e n é de 1 a 5.

- [009] A Figura mostra um formador de gel (1 por cento em peso) de acordo com 5 as presentes modalidades gelificadas em dodecano.

[010] São divulgados aqui derivados de ciclohexil-manitol diketal como veículos modificadores e formadores de gel. Em particular, a divulgação provê veículos modificadores (ou formadores de gel) tendo a fórmula de:



- 10 em que cada R_1 e R_2 , independente de um ou outro, pode ser (mas não está limitado a) (1) um grupo alquil (incluindo grupos alquil lineares, ramificados, saturados, insaturados, cílico, não substituídos e substituídos; (2) um grupo aril (incluindo grupos aril não substituídos e substituídos); (3) um grupo arilalquil (incluindo grupos arilalquil não substituídos e substituídos, ou (4) um grupo 15 alquilaril (incluindo grupos alquilaril não substituídos e substituídos, em que os substitutos nos grupos alquil, aril, arilalquil e alquilaril podem ser, (mas não estão limitados a) grupos hidroxilos, átomos de halogênios, grupos amino, grupos amônio, grupos piridina, grupos piridínio, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos

ciano, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos ácidos carboxílicos, grupos éster, grupos amida, grupos carbonil, grupos tiocarbonil, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos sulfeto, grupos sulfóxido, grupos fosfato, grupos nitrila, grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitroso, grupos sulfona, grupos acil, grupos

5 anidridos de ácido, grupos azo, grupos azido, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos isotiocianato, suas misturas, ou semelhantes, ou (4) um halogênio, tal como flúor, cloro, bromo ou iodo; m é de 1 a 10, e n é de 1 a 10.

[011] O termo “alquil” como aqui utilizado, por si só ou em combinação, se refere a um radical alquil em cadeia-reta ou cadeia-ramificada contendo de 1 a 20, de 1 10 a 10 e/ou de 1 a 6 átomos de carbono. Grupos alquil podem ser opcionalmente substituídos como definidos aqui. Exemplos de radicais alquil incluem metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, sec-butil, tert-butil, pentil, iso-amil, hexil, octil, noil e os semelhantes.

[012] O termo “aril”, como aqui utilizado, por si só ou em combinação, se refere a 15 um sistema aromático carbocíclico contendo um, dois ou três anéis em que tais anéis podem ser afixados juntos em uma maneira pendente ou podem ser fundidos. O termo “aril” abrange radicais aromáticos, tais como, benzil, fenil, naftil, antracenil, fenantril, indanil, indenil, anuleinil, azulenil, tetrahidronaftil, e bifenil.

[013] O termo "arilalquil", como aqui utilizado, por si só ou em combinação, se 20 refere a um grupo aril afixado na fração molecular de origem através de um grupo alquil.

[014] O termo "alquilaril", como aqui utilizado, por si só ou em combinação, denota um grupo alquil, como aqui definido, afixado em um grupo aril como aqui definido. O grupo alquilaril pode ser não substituído ou substituído através de 25 átomos de carbono disponíveis com um ou mais grupos definidos anteriormente para alquil.

[015] Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde cada R₁ e R₂ pode ser independentemente alquil ou aril. Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde cada R₁ e R₂ pode ser 30 independentemente metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, i-butil, t-butil, ou fenil opcionalmente substituído. Em uma modalidade, cada R₁ e R₂ são ambos t-butil. Em uma modalidade, cada R₁ e R₂ são ambos fenil.

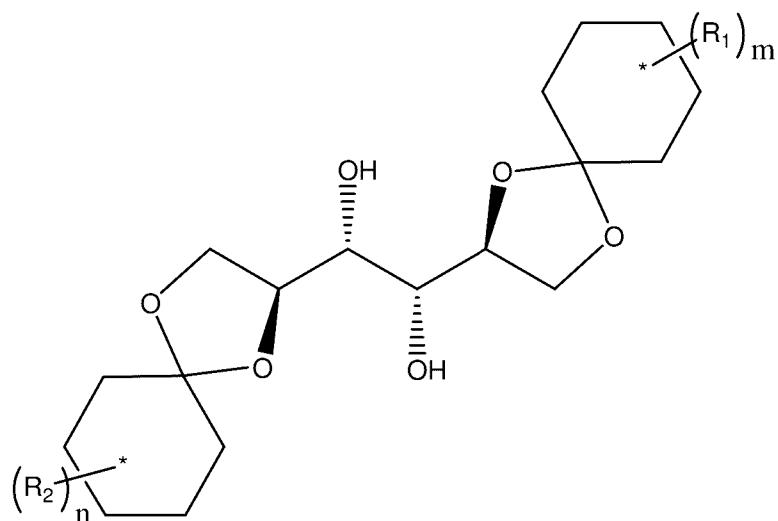
[016] Em certa modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde m 35 pode ser 1, 2 ou 3. Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde n pode ser 1, 2 ou 3. Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde todos os R₁ são os mesmos. Em certas modalidades, a

divulgação provê um formador de gel onde todos os R_2 são os mesmos. Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde todos os R_1 e R_2 são os mesmos.

- 5 [017] Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde m é igual a 1. Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel onde n é igual a 1. Em outras tais modalidades, R_1 e R_2 podem cada qual estar afixado no carbono do anel de ciclohexano correspondente, na posição 2, 3, 4, 5 ou 6.

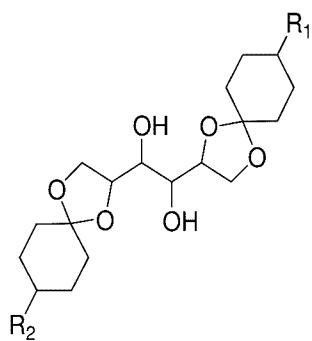
[018] Em certas modalidades, a divulgação provê um formador de gel tendo uma fórmula de:

10



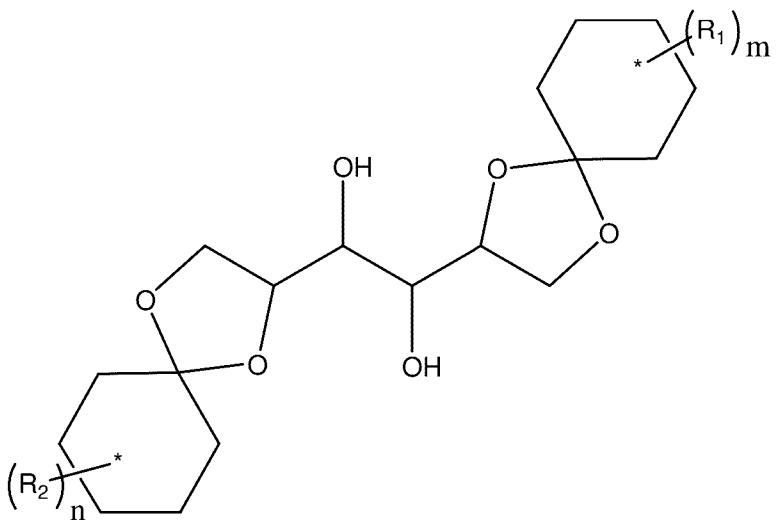
em que R_1 , R_2 , m e n são os mesmos como aqui definido.

[019] Em uma específica modalidade, a divulgação provê um formador de gel tendo uma fórmula de:



em que R_1 e R_2 são os mesmos como aqui definido.

- 15 [020] A presente divulgação também provê uma tinta com mudança de fase incluindo um veículo; e um formador de gel (ou um modificador de veículo) tendo uma fórmula de:

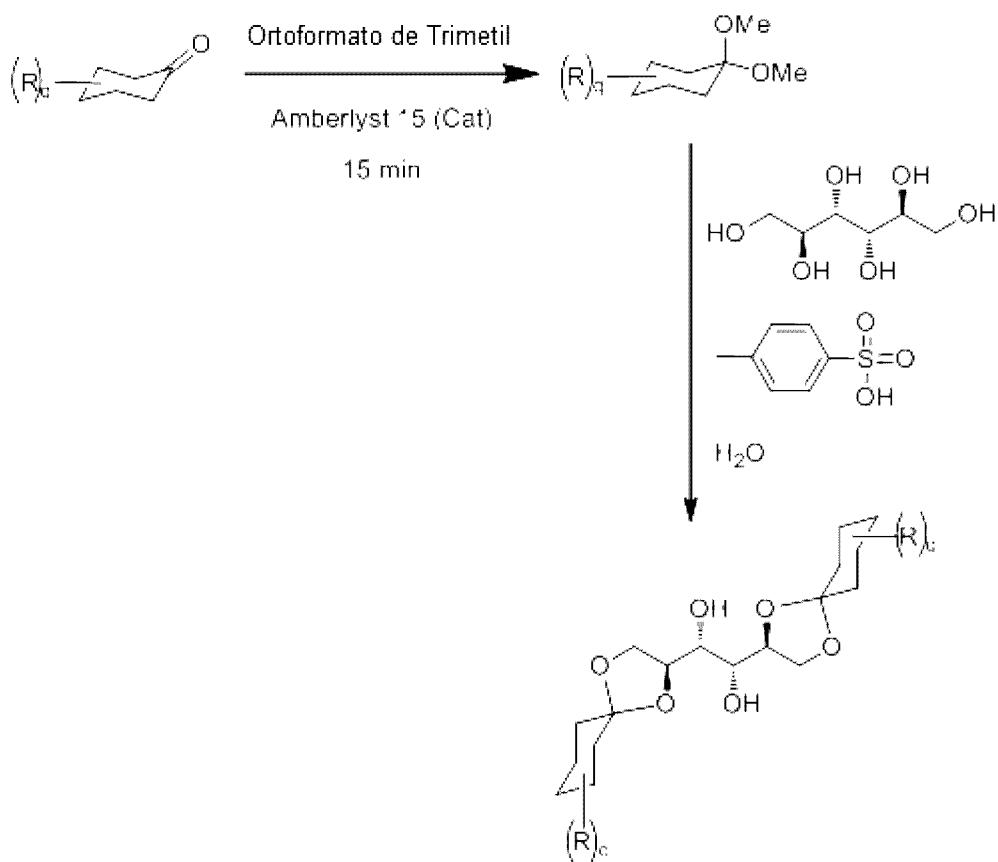


em que cada R_1 e R_2 é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril, ou halogênio, m é de 1 a 5; e n é de 1 a 5. Cada R_1 , R_2 , m e n são definidos aqui em várias modalidades.

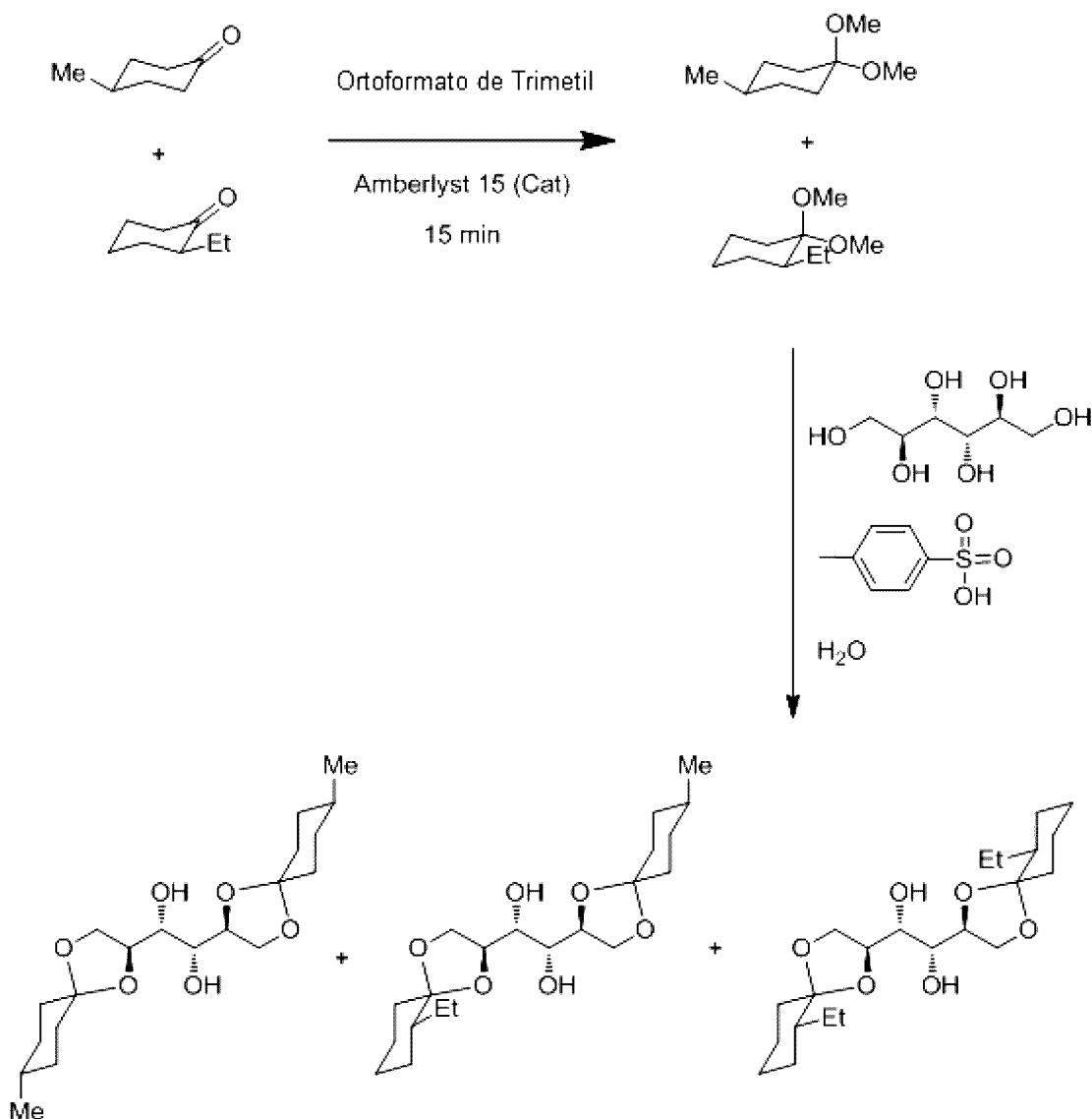
- 5 [021] Nas presentes modalidades, o formador de gel da presente divulgação ajuda a aprimorar as propriedades do veículo, tais como, hidrocarboneto ou cera. Por exemplo, o formador de gel é capaz de gelificar vários veículos (por exemplo, hidrocarbonetos) de tal forma que os géis ou pastas podem ser preparados com uma variação de pontos de gotejamento dependendo da concentração de 10 formador de gel. Em geral, um aumento contínuo no ponto de gotejamento pode ser observado com concentrações do formador de gel. Os formadores de gel da presente divulgação são capazes de formar géis em hidrocarbonetos saturados, tais como. hexano, dodecano, hexadecano e semelhantes, exibindo um ponto de gotejamento de cerca de 40 °C a cerca de 70 °C, de cerca de 50 °C a cerca de 15 65 °C, ou de cerca de 55 °C a cerca de 60 °C, com variações de concentração de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,75 a cerca de 7,5 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em peso do veículo.
- [022] O ponto de gotejamento é uma medida da eficácia do formador de gel como um espessante. O ponto de gotejamento é a temperatura em qual um 20 gel/pasta/lubrificante passa de um estado semissólido para um estado líquido sob condições de teste específicas. É uma indicação do tipo de formador de gel (por exemplo, como um agente espessante) utilizado, e uma medida da coesão do fluido e formador de gel. O teste é descrito nas normas D-566 e D-2265 da 25 American Society for Testing e Materials (ASTM). Em geral, a medição é executada pela utilização de um copo pequeno, com um furo na parte inferior, um

aquecedor de bloco, e um termômetro. O gel é colocado dentro do copo e aquecido até ao ponto em que ele começa a fluir através do orifício na parte inferior. É comum no campo dos formadores de gel utilizar indistintamente o termo "ponto de derretimento" e "ponto de gotejamento".

- 5 [023] O formador de gel pode estar presente na tinta com mudança de fase em uma quantidade compreendida de cerca de 0,25 por cento a cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 por cento a cerca de 7,5 por cento em peso, ou de cerca de 2 por cento a cerca 5 por cento em peso do peso total da tinta com mudança de fase .
- 10 [024] Em certas modalidades, a tinta com mudança de fase pode incluir um formador de gel da presente divulgação. Em certas modalidades, a tinta com mudança de fase pode incluir mais do que um formador de gel da presente divulgação.
- 15 [025] Os formadores de gel da presente divulgação podem também funcionar para aumentar o ponto de derretimento e/ou um ponto de amolecimento de uma cera dentro de uma variação de temperatura desejada. Em particular, o formador de gel atua como um modificador de cera na tinta com mudança de fase e aprimora as propriedades da cera no transportador de tinta, pelo aumento do ponto de derretimento e/ou ponto de amolecimento da cera.
- 20 [026] Formadores de gel da presente divulgação podem ser sintetizados de acordo com o seguinte esquema geral de reação:



em que cada R pode ser alquil, aril, arilalquil, alcaril, ou halogênio; q é de 1 a 10.
 [027] O seguinte esquema exemplifica onde os grupos R em cada anel de ciclohexil são diferentes grupos R em diferentes posições (4-metil e 2-etil) no anel, 5 produzindo uma mistura estática de três produtos diferentes.



[028] Corantes

- [029] As composições da tinta podem opcionalmente conter um corante. Qualquer corante desejado ou corante efetivo pode ser empregado nas 5 composições da tinta incluindo tinturas, pigmentos, misturas dos mesmos, e semelhantes, visto que o corante possa ser dissolvido ou disperso no veículo da tinta. Pigmentos que são tipicamente mais baratos e mais robustos que as tinturas podem ser incluídos em modalidades particulares. A cor de muitas tintas pode ser alterada pelo processo de polimerização que ocorre durante o estágio de cura, 10 presumivelmente do ataque de sua estrutura molecular pelos radicais livres. As combinações podem ser utilizadas em combinação com materiais de tinta-corante convencionais, tais como, Tinturas Solventes do Índice de Cores (C.I.), Tinturas Dispersas, Ácido modificado e Tinturas Diretas, Tinturas Básicas, Tinturas de Enxofre, Tinturas de Cuba, e semelhantes.

- [030] Exemplos de tinturas adequadas incluem Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bernachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanon Yellow 2GN (Ciba); Orasol Black CN (Ciba); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF), Neozapon Black X51 (BASF), Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs), Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF), Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF), Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF), C.I. Disperse Yellow 238, Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49), Neopen Blue FF-4012 por BASF, Lampronol Black BR por ICI (C.I. 15 Solvent Black 35), Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172), corantes de metal fitalocianina e semelhantes. Tinturas poliméricas podem ser utilizadas também, tais como aquelas comercialmente disponíveis por, por exemplo, Milliken & Company como Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800 Milliken Ink Black 8915-67, Reactant Orange X-38 20 sem cortes, Reactant Blue X-17 sem cortes, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, e Reactant Violet X -80 sem cortes.
- [031] Pigmentos também são corantes adequados para as tintas com mudanças de fase curáveis. Exemplos de pigmentos adequados incluem PALIOGEN Violet 5100 (comercialmente disponível por BASF); PALIOGEN Violet 5890 25 (comercialmente disponível por BASF); HELIOGEN Green L8730 (Comercialmente disponível por BASF); LITHOL Scarlet D3700 (Comercialmente disponível por BASF); SUNFAST Blue 15:04 (comercialmente disponível por Sun Chemical) Hostaperm Blue B2G -D (comercialmente disponível por Clariant); Hostaperm Blue B4G (comercialmente disponível por Clariant) Permanent Red P- 30 F7RK; Hostaperm Violet BL (comercialmente disponível por Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (comercialmente disponível por BASF), Bon Red C (comercialmente disponível por Domínio Color Company) ORACET Pink RF (comercialmente disponível por Ciba) PALIOGEN vermelho 3871 K (comercialmente disponível por BASF); SUNFAST azul 15:03 (comercialmente disponível por Sun Chemical) 35 Paliogen Red 3340 (comercialmente disponível por BASF); SUNFAST Carbazole

Violet 23 (comercialmente disponível por Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (comercialmente disponível por BASF); SUNBRITE Yellow 17 (comercialmente disponível por Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (comercialmente disponível por BASF); SUNBRITE Yellow 74 (comercialmente 5 disponível por Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (comercialmente disponível por Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (comercialmente disponível por BASF); SUNFAST Magenta 122 (comercialmente disponível por Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (comercialmente disponível por BASF); Sudan Blue OS (comercialmente disponível por BASF); NEOPEN Blue 10 FF4012 (comercialmente disponível por BASF); PV Fast Blue B2GO1 (comercialmente disponível por Clariant); IRGALITE Blue BCA (comercialmente disponível por BASF); PALIOGEN Blue 6470 (comercialmente disponível por BASF); Sudan Orange G (comercialmente disponível por Aldrich), Sudan Orange 220 (comercialmente disponível por BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); 15 PALIOGEN Yellow 152, 1560 (comercialmente disponível por BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (comercialmente disponível por BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (comercialmente disponível por BASF); NOVOPERM Yellow FGL (comercialmente disponível por Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (comercialmente disponível por Clariant); Toner Yellow HG (comercialmente 20 disponível por Clariant); Lumogen Yellow D0790 (comercialmente disponível por BASF); Suco-Yellow L1250 (comercialmente disponível por BASF); Suco-Yellow D1355 (comercialmente disponível por BASF); Suco Fast Yellow DI 355, DI 351 (comercialmente disponível por BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (comercialmente disponível por Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (comercialmente disponível 25 por Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (comercialmente disponível por Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (comercialmente disponível por Clariant); FANAL Pink D4830 (comercialmente disponível por BASF); CINQUASIA Magenta (comercialmente disponível por DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (comercialmente disponível por BASF); Pigment Black K801 (comercialmente 30 disponível por BASF); e carbon blacks, tais como, REGAL 330™ (comercialmente disponível por Cabot), Nipex 150 (comercialmente disponível por Degussa) Carbon Black 5250 e Carbon Black 5750 (comercialmente disponível por Columbia Chemical), e semelhantes, bem como misturas dos mesmos.

[032] A tinta também pode conter um surfactante estabilizador de pigmento ou dispersante tendo porções ou grupos que têm uma excelente afinidade de absorção de vários pigmentos utilizados nas tintas coloridas do conjunto de tintas, e também tendo porções ou grupos que permitem dispersão dentro do veículo de 5 tinta são desejados. A seleção de um dispersante apropriado para todas as tintas coloridas do conjunto de tintas pode requerer ensaio e avaliação de erro, capazes por aqueles versados na técnica, devido à natureza imprevisível das combinações de dispersante/pigmento.

[033] Como dispersantes exemplares, copolímeros aleatórios e de bloco podem 10 ser adequados. Um copolímero de bloco desejado é um copolímero de bloco amino acrilato, por exemplo, incluindo um bloco A de amino ou amino acrilato e um bloco B de acrilato, as porções de acrilato permitindo o dispersante ser estável e bem disperso no veículo de tinta enquanto as porções de amino adsorvem bem às superfícies de pigmento. Exemplos comercialmente disponíveis de 15 dispersantes copolímeros de bloco que têm sido encontrados como adequados para utilização nisto são DISPERBYK-2001 (BYK Chemie GmbH) eEFKA 4340 (Ciba Specialty Chemicals).

[034] O corante pode ser incluído na composição da tinta em uma quantidade de, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 15% em peso da composição da tinta, tal 20 como cerca de 2,0 a cerca de 9% em peso da composição da tinta.

[035] Aditivos Opcionais

[036] O veículo de tinta de uma ou mais tintas do conjunto de tintas podem conter aditivos adicionais opcionais. Os aditivos opcionais podem incluir 25 surfactantes, estabilizadores de luz, que absorvem a radiação UV incidente e a converte em energia térmica, que é finalmente dissipada, antioxidantes, branqueadores óticos, o que pode melhorar a aparência da imagem e amarelamento da máscara, agentes tixotrópicos, agentes de desumidificação, agentes de deslizamento, agentes espumantes, agentes antiespumantes, agentes 30 de fluxo, outras ceras não curáveis, óleos, plastificantes, ligantes, agentes condutores eléctricos, fungicidas, bactericidas, partículas de carga orgânica e/ou inorgânica, agentes de nivelamento, que são agentes que criam ou reduzem diferentes níveis de brilho, opacificantes, agentes antiestéticos, dispersantes, e semelhantes.

[037] As tintas podem incluir, como um estabilizador, um antirradical, tal como IRGASTAB UV 10 (BASF). As tintas podem incluir também um inibidor, tal como hidroquinona ou hidroquinona monometiléter (MEHQ), para estabilizar a composição, proibindo ou, pelo menos, retardando a polimerização de componentes oligômeros e monômeros durante o armazenamento, aumentando assim a vida útil da composição.

[038] A tinta pode opcionalmente conter antioxidantes para proteger as imagens de oxidação e também para proteger os componentes da tinta de oxidação embora existente como uma massa derretida aquecida no reservatório de tinta.

10 Os antioxidantes opcionais das composições da tinta protegem as imagens de oxidação e também protegem os componentes da tinta de oxidação durante a porção de aquecimento do processo de preparação de tinta. Exemplos específicos de estabilizadores de antioxidantes adequados incluem NAUGARD™ 524, NAUGARD™ 635, NAUGARD™ A, NAUGARD™ I-403, e NAUGARD™ 959, comercialmente disponíveis por Crompton Corporation, Middlebury, Conn.; IRGANOX™ 1010, e IRGASTAB UV 10, comercialmente disponíveis por BASF; GENORAD 16 eGENORAD 40 comercialmente disponíveis por Rahn AG, Zurich, Switzerland, e semelhantes. Quando presente, o antioxidante opcional está presente nas composições da tinta em qualquer quantia desejada ou efetiva, tais como, pelo menos cerca de 0,01% em peso da composição da tinta, pelo menos cerca de 0,1% em peso da composição da tinta, ou pelo menos 1% em peso da composição da tinta.

20 [039] As tintas com mudança de fase são sólidas ou do tipo sólida em uma temperatura ambiente. É desejável para tintas com mudança de fase que tenham uma viscosidade de menos que cerca de 30mPas, tal como menos que cerca de 20mPas, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 20mPas, de cerca de 5 a cerca de 20mPas ou de cerca de 8 a cerca de 15mPas, na temperatura de jateamento da tinta. Assim, as tintas são jateadas em um estado líquido, o que é atingido pela aplicação de aquecimento para derreter a tinta antes do jateamento. As tintas são desejavelmente jateadas a baixas temperaturas, em particular a temperaturas abaixo de cerca de 120 °C, por exemplo, de cerca de 50 °C a cerca de 110 °C ou de cerca de 60 °C a cerca de 100 °C ou de cerca de 70 a cerca de 90 °C. As tintas

são assim idealmente satisfatórias para utilização em dispositivos a jato de tinta piezoelétricos.

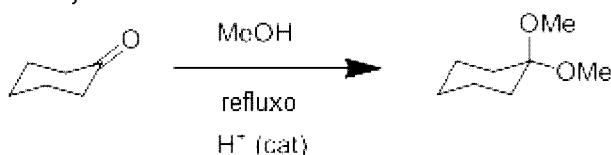
[040] As composições de tinta podem ser preparadas por qualquer método desejado ou apropriado. Por exemplo, cada um dos componentes do
5 transportador de tinta podem ser misturados juntos, seguido de aquecimento da mistura. pelo menos até seu ponto de derretimento, por exemplo, de cerca de 60 °C a cerca de 120 °C, 80 °C a cerca de 110 °C, 85 °C a cerca de 100 °C ou cerca de 85 °C a cerca de 95 °C. O corante pode ser adicionado antes dos ingredientes de tinta terem sido aquecidos ou após os ingredientes de tinta terem sido
10 aquecidos. A mistura aquecida é então agitada durante cerca de 5 segundos a cerca de 10 minutos ou mais, para se obter um derretimento substancialmente homogêneo e uniforme, seguido de resfriamento da tinta à temperatura ambiente (tipicamente de cerca de 20 °C a cerca de 25 °C). As tintas são géis na temperatura ambiente. As tintas podem ser empregadas em aparelho para
15 processos de impressão a jato de tinta direta. Outra modalidade aqui divulgada é direcionada a um processo que compreende a incorporação de uma tinta como aqui divulgado em um aparelho de impressão a jato de tinta, derretendo a tinta, e fazendo com que as gotas de tinta derretidas sejam ejetadas em um padrão *imagewise* sobre um substrato de gravação. Em uma modalidade específica, o
20 aparelho de impressão emprega um processo de impressão piezoeléctrico em que faz com que as gotículas sejam ejetadas em padrão *imagewise* por oscilações de elementos vibratórios piezoeléctricos. Tintas como aqui divulgadas também podem ser utilizadas em outros processos de impressão de derretimento quente, tais como, impressão a jato de tinta de derretimento acústico quente, fluxo
25 de derretimento quente contínuo ou impressão a jato de tinta de deflexão, e semelhantes. As tintas com mudança de fase, tal como aqui divulgadas podem também ser utilizadas em outros processos de impressão a jato de tinta, com exceção processos de impressão a jato de tinta de derretimento quente.

[041] Qualquer substrato adequado ou folha de gravação adequada pode ser
30 utilizado, incluindo papéis comuns, tais como, papéis XEROX 4200, papéis XEROX Image Series, papéis Courtland 4024 DP, folha de caderno, papel sulfite, papéis revestido de sílica, tal como papel revestido de sílica da Sharp Company, papel JuJo, papel da HAMMERMILL LASERPRINT, e similares, papéis revestidos

brilhantes, tais como, da XEROX digital Color Gloss, Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS, papéis especiais, tais como, da Xerox DURAPAPER, e similares, materiais de transparência, tecidos, produtos têxteis, plásticos, películas poliméricas, meios de gravação inorgânicos, tais como, metais e madeira, e
 5 semelhantes, materiais de transparência, tecidos, produtos têxteis, plásticos, películas poliméricas, substratos inorgânicos, tais como, metais e madeira, e semelhantes.

[042] Exemplo 1

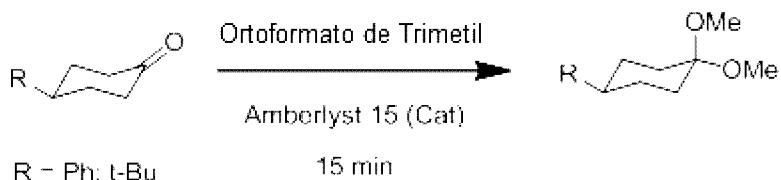
[043] Preparação de 1,1'-dimetoxiciclohexano



10 [044] Em um balão de fundo redondo com 3 pescoços de 250 mL equipado com um condensador de refluxo é adicionado Ciclohexano (25mL, 241mmol), seguido de MeOH (100mL) com agitação. Subsequentemente pTsOH (1.046 g, 5.5 mmol) é adicionado e a mistura é agitada com aquecimento a 60°C até a mistura se tornar homogênea e todos os componentes serem dissolvidos. Após 2 horas do tempo de reação, um ^1H NMR é tomado da mistura da reação para monitorar o grau da reação e composição da mistura. A reação é equipada com um aparelho de destilação a vácuo, e água é adicionada para obter uma proporção aproximada de 55% de água e 45% de ciclohexano não reagido. Na sequência, vácuo é aplicado e o MeOH é destilado, seguido por mistura azeotrópica da mistura de água e ciclohexano não reagido. Finalmente a temperatura é elevada a 100°C e o produto desejado 1,1'-dimetoxi ciclohexano é destilado.

[045] Exemplo 2

[046] Preparação dos derivados do substituído-4 1,1'-dimetoxi ciclohexano



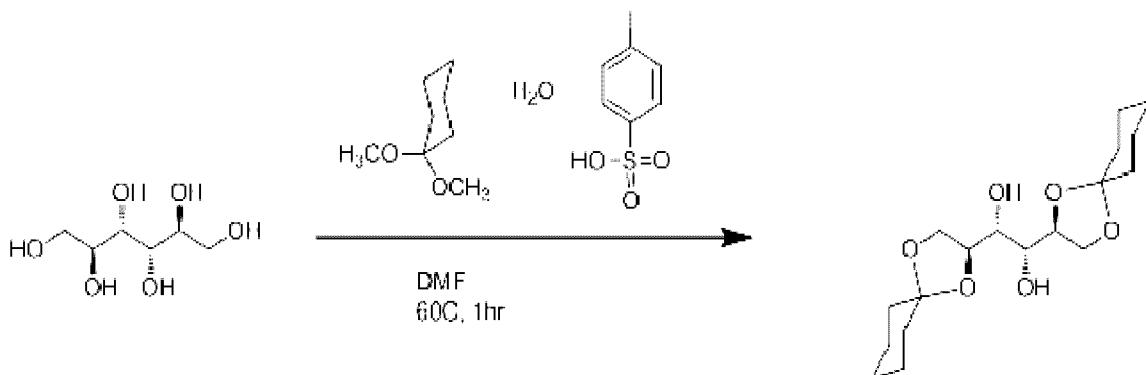
25 [047] a) ($R = \text{Ph}$); Em um balão de fundo redondo com 3 pescoços de 250 mL foram adicionados 4-fenil-ciclo-hexanona (25 g, 162 mmol), ortoformato de trimetil (25 g), 50 g de diclorometano e Amberlyst-15 com agitação. A reação foi agitada durante 30 minutos, agitada com aquecimento a 45°C. Em seguida, a mistura da reação foi transferida para um funil separador e a camada orgânica foi mexida

com uma solução de bicarbonato de sódio aquoso de 5%, seguido por salmoura. A camada orgânica foi isolada, seca com $MgSO_4$, e evaporada sob pressão reduzida para proporcionar 1,1'-dimetoxi-4-fenil-ciclohexano como um sólido. O produto de 1,1'-dimetoxi-4-fenil-ciclohexano foi determinado para ter > 99% de pureza por NMR. A dissolução do produto em 1,1'-dimetoxi-4-fenil-ciclohexano em hexano, seguido por refrigeração durante várias horas resultou em cristais incolores, que foram filtrados e secos a vácuo. Os cristais puros exibiram um ponto de derretimento de 67 °C.

[048] b) ($R = t\text{-Bu}$); Em um balão de fundo redondo com 3 pescoços de 250 mL foram adicionados 4-t-butil-ciclohexanona (25 g, 162 mmol), ortoformato de tremetil (25 gramas), 50 gramas de diclorometano e Amberlyst-15 com agitação. A reação foi agitada por 30 minutes com aquecimento a 45 °C. Em seguida a mistura da reação foi transferida a um funil separador e a camada orgânica foi mexida com uma solução de bicarbonato de sódio aquoso de 5%, seguido por salmoura. A camada orgânica foi isolada, seca com $MgSO_4$, e evaporada sob pressão reduzida para proporcionar 1,1'-dimetoxi-4-tbutil-ciclohexano como um líquido amarelo pálido. O produto 1,1'-dimetoxi-4-tbutil-ciclohexano é >99 % de pureza por NMR.

[049] Exemplo 3

20 [050] Preparação do Formador de gel do Exemplo 1

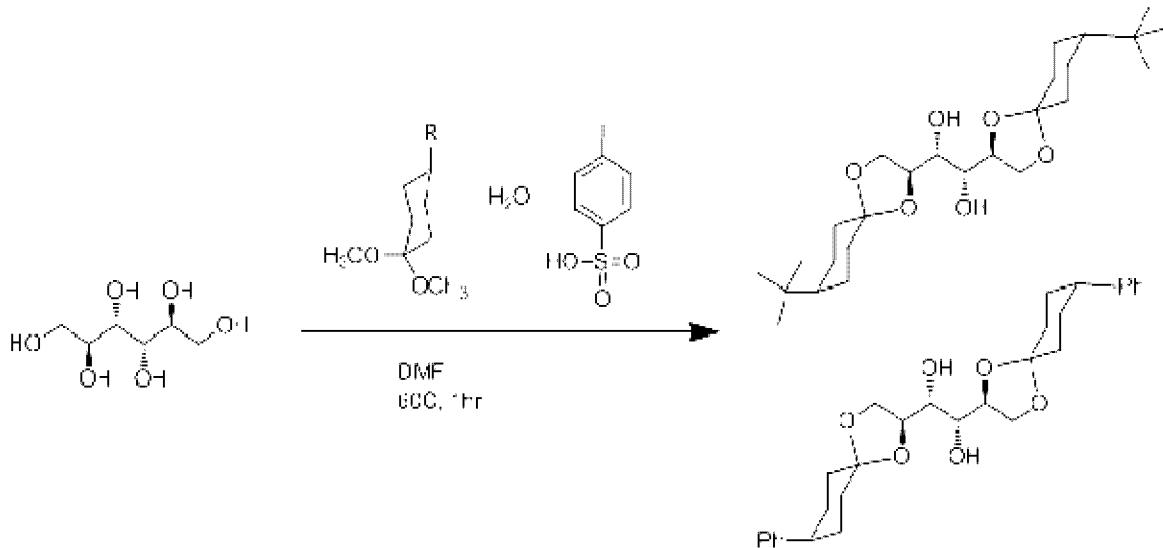


[051] Em um balão de fundo redondo com 3 pescoços de 2L foram adicionados D-manitol (60 g, 329 mmol), seguido de DMF (500 mL) com agitação. Subsequentemente $pTsOH$ (1.046 g, 5.5 mmol) foi adicionado e a mistura foi agitada com aquecimento até a mistura se tornar homogênea e todos os componentes serem dissolvidos. Então 1,1-dimetoxiciclohexane (101 ml, 675 mmol) foi adicionado à mistura homogênea. A reação foi agitada por 1 hora a

60 °C. A mistura da reação pareceu como uma solução dourada límpida. A mistura da reação foi removida do aquecimento e então afixada em um aparelho de destilação a vácuo de trajeto curto para remover DMF. A mistura resultante foi aquecida a 110 °C. Xarope Viscoso foi observado. Foi adicionado 500mL acetato de etil para diluir o concentrado o que entregou uma suspensão dourada turva. NaHCO₃ foi adicionado para dar uma mistura bifásica límpida. A mistura foi lavada com acetato de etil e salmoura, e então seca com MgSO₄ e evaporada sob pressão reduzida para se obter um gel viscoso, diciclohexilacetal-manitol gelificante (107.75 g, 315 mmol, produção de 96%), o qual foi isolado como um sólido quebradiço, dourado.

[052] Exemplo 4

[053] Preparação de Formador de gel do Exemplo 2



[054] Os formadores de gel listados no esquema acima foram preparados da mesma maneira como no Exemplo 3, exceto que 1,1'-dimetoxiciclohexano foi substituído com 1-1'-dimetoxi-4-fenil ciclohexano (R=Ph).

[055] Exemplo 5

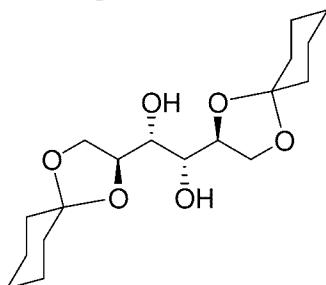
[056] Preparação do Gel do Formador de gel

[057] Foram dissolvidos 100mg do formador de gel preparado no Exemplo 3 em 10mL de solvente dodecano a 100 °C. A solução límpida resultante foi deixada resfriar a temperatura ambiente, formando um gel independentemente autônomo límpido e amolecido.

[058] Exemplo 6

[059] Teste de Ponto de Gotejamento

[060] Os fluidos hidrocarbonetos foram testados utilizando o método descrito no Teste de Ponto de Gotejamento ASTM D-566. Tabela 1 resume os resultados de Ponto de gota para o formador de gel ciclohexano manitol em C₆ hexano, C₁₂ (dodecano), e C₁₆ (hexadecano) fluidos de hidrocarboneto a 1,3, e 5 % em peso
5 dos carregamentos do formador de gel.



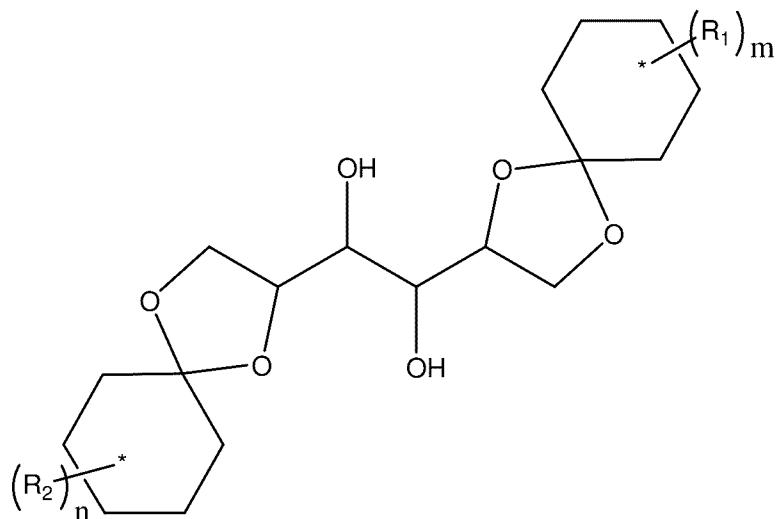
formador de gel ciclohexano manitol

[061] **Tabela 1** Resumo das Medidas do Ponto de Gotejamento por formador de gel ciclohexano manitol nos fluidos de hidrocarbonetos C₆, C₁₂, e C₁₆:

Fluidos	Formador de gel %	Ponto de gotejamento/°C
Hexano (C ₆)	1%	Não forma um gel
	3%	64.4
	5%	48.6
dodecano (C ₁₂)	1%	49.2
	3%	62.5
	5%	65.9
hexadecano (C ₁₆)	1%	50.3
	3%	65.9
	5%	70

REIVINDICAÇÕES

1. Formador de gel tendo uma fórmula de:



caracterizado pelo fato de que cada R_1 e R_2 é independentemente alquil,

5 aril, arilalquil, alcaril ou halogênio; m é de 1 a 10; e n é de 1 a 10.

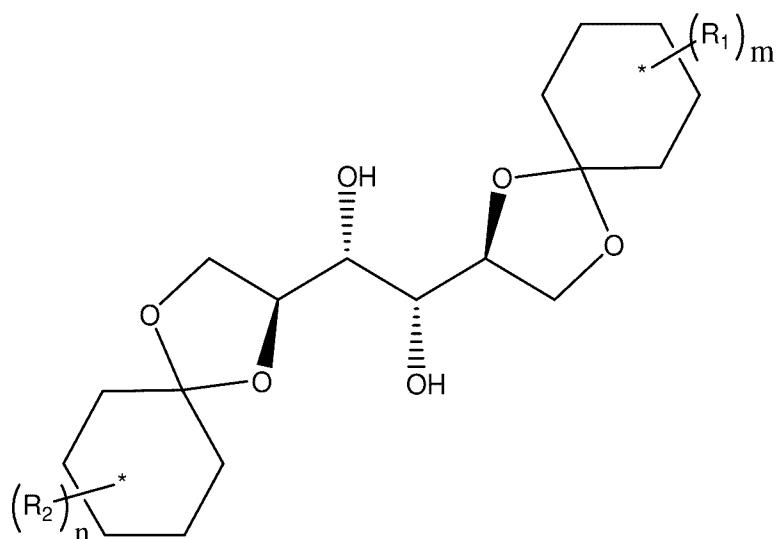
2 Formador de gel de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que cada R_1 e R_2 é independentemente alquil ou aril.

3 Formador de gel de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que cada R_1 e R_2 é independentemente metil, etil, n-propil, isopropil, 10 n-butil, i-butil, t-butil, ou fenil opcionalmente substituído.

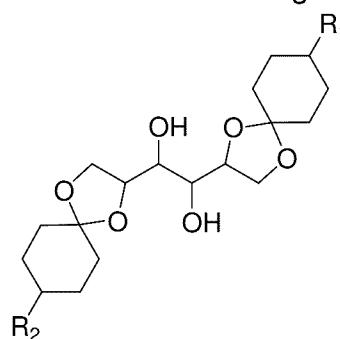
4 Formador de gel de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que m é 1 e n é 1.

5 Formador de gel de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que R_1 e R_2 são o mesmo.

15 6 Formador de gel de acordo com a reivindicação 1 tendo uma fórmula de:



7 Formador de gel tendo uma fórmula de:

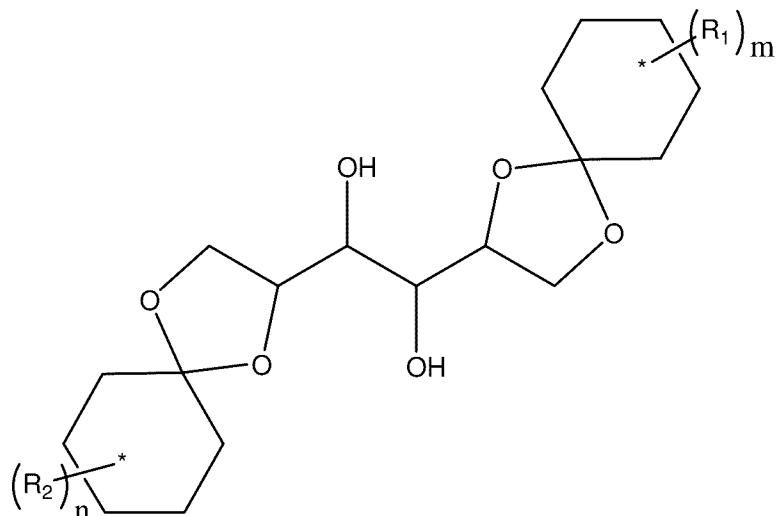


caracterizado pelo fato de que R_1 e R_2 são tanto t-butil quanto fenil.

5 8 Tinta com mudança de fase **caracterizada** pelo fato de que compreende:

um veículo; e

um formador de gel tendo uma fórmula de:



caracterizado pelo fato de que R₁ e R₂ é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril, ou halogênio, m é de 1 a 5; e n é de 1 a 5.

9 Tinta com mudança de fase de acordo com a reivindicação 8,
5 **caracterizada** pelo fato de que o formador de gel está presente em uma
quantidade de cerca de 0,25 por cento a cerca de 10 por cento em peso do peso
total da tinta de mudança de fase.

10 Tinta com mudança de fase de acordo com a reivindicação 8,
10 **caracterizada** pelo fato de que o formador de gel é capaz de formar géis com
pontos de gotejamento de cerca de 40 °C a cerca de 70 °C a uma concentração de
cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso do veículo.

1/1

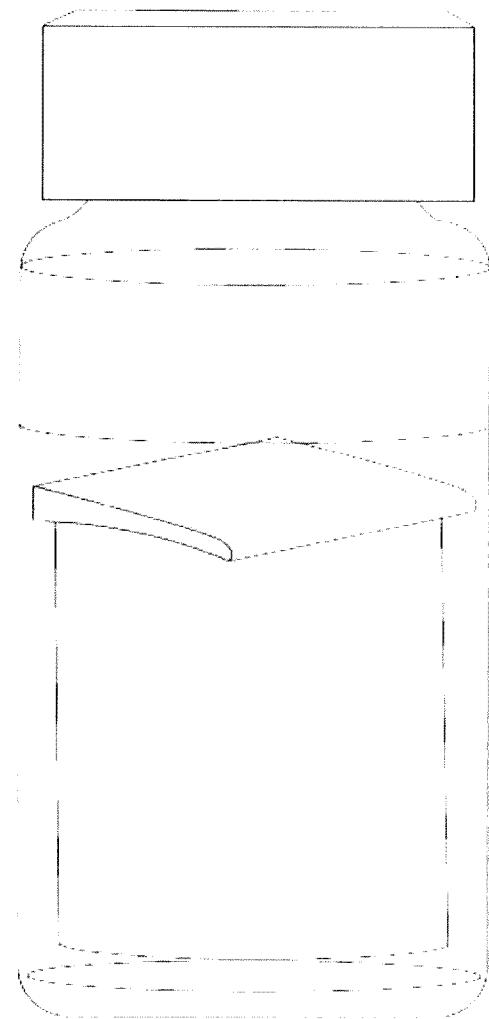
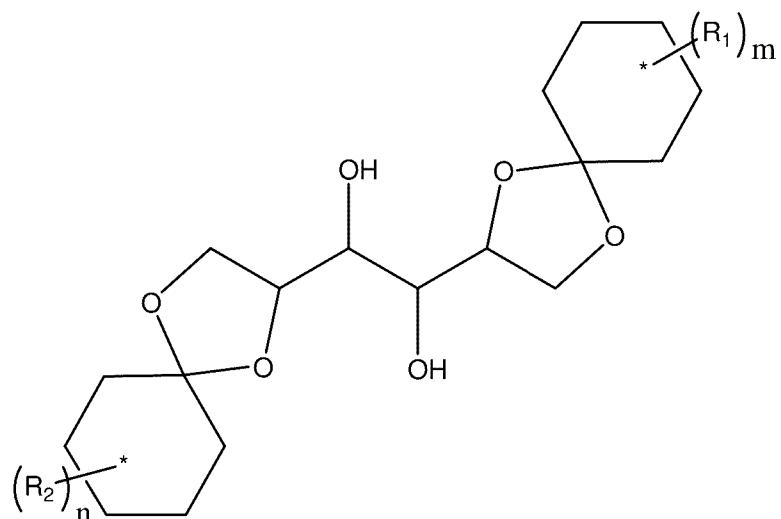


FIG. 1

RESUMO

**DERIVADOS DE CICLOHEXIL-MANITOL DIKETAL COMO VEÍCULOS
MODIFICADORES E FORMADORES DE GEL**

São divulgados aqui derivados de ciclohexil-manitol diketal como veículos
5 modificadores e formadores de gel tendo uma fórmula de:



em que cada R_1 e R_2 é independentemente alquil, aril, arilalquil, alcaril ou halogênio; m é de 1 a 10; e n é de 1 a 10