



**PROCESSO PARA FORMAR PIGMENTOS MODIFICADOS****ANTECEDENTES DA INVENÇÃO****1. Campo da Invenção.**

A presente invenção se refere de um modo geral aos  
5 pigmentos modificados, aos métodos de formação dos  
pigmentos modificados e às composições de tinta para jato  
de tinta compreendendo pigmentos modificados.

**2. Descrição da Técnica Relacionada.**

Com o aumento da dependência dos computadores  
10 pessoais, o consumo de insumos de impressão, tais como  
papel e tinta, aumentou. Além disso a introdução da foto  
digital motivou os consumidores a imprimir figuras,  
aumentando ainda mais o interesse do consumidor por insumos  
de impressão.

15 Para atender à demanda por impressão, os fabricantes  
se voltaram para várias tecnologias de impressão, incluindo  
impressão a laser e impressão a jato de tinta. A impressão  
a laser tipicamente se baseia em um particulado de pigmento  
seco que é induzido em um meio, tal com papel, através de  
20 forças eletrostáticas e subsequentemente aquecido para  
aderir o pigmento ao papel com o molde desejado. A  
impressão a jato de tinta e as tecnologias de impressão  
relacionadas tipicamente se baseiam em suspensões líquidas  
incluindo particulado de pigmento disperso. Com a impressão  
25 a jato de tinta, a suspensão líquida é tipicamente motivada  
em um meio através de processos micromecânicos ou térmicos.  
Uma vez que a suspensão líquida entre em contato com o  
meio, a porção líquida tipicamente evapora ou se dispersa  
no meio, deixando o pigmento particulado em uma  
30 configuração desejada.

Entretanto, a qualidade de impressão, tal como a resolução e limpeza de um artigo impresso, pode reduzir como resultado da aglomeração de pigmento de uma suspensão instável. Por exemplo, a aglomeração de pigmento pode  
5 reduzir a resolução e resultar na colocação de pigmento em locais não-tencionados durante processos de impressão a laser. Semelhantemente, a aglomeração de pigmento ou falha do particulado pigmento em permanecer disperso em uma suspensão pode resultar na colocação do pigmento em locais  
10 indesejado e, deste modo, na degradação da qualidade da imagem. Particularmente, a aglomeração de pigmentos ou fraca dispersão de pigmento pode entupir as cabeças das impressoras, pode produzir manchas indesejadas nas imagens impressas ou pode produzir linhas indesejadas ou texto  
15 borrado.

Como tal, os fabricantes de tintas se voltaram para os pigmentos modificados. Enquanto tais pigmentos proporcionaram composições de tinta com propriedades melhoradas, esses métodos podem ser caros e podem resultar  
20 em baixos níveis de modificação de superfície. Consequentemente existe uma necessidade por métodos melhorados de formação de pigmentos modificados.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um método de formação  
25 de um pigmento modificado, o qual compreende as etapas de:  
i) combinar pelo menos um polímero e pelo menos um pigmento, e ii) reagir o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado. Em uma modalidade, na etapa i), um polímero, um pigmento, um agente de ligação e um agente  
30 ativador opcional são combinados, e na etapa ii), o agente

de ligação reage com o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado. Para esta modalidade, o agente de ligação compreende um primeiro grupo reativo e um segundo grupo reativo, em que o primeiro grupo reativo é capaz de reagir com o pigmento e o segundo grupo reativo é capaz de reagir com o polímero. Em uma segunda modalidade, na etapa i), um fundido de polímero é formado compreendendo um polímero e um plastificante opcional, e o fundido e polímero, um pigmento e um agente ativador opcional são combinados, em qualquer ordem, sob condições de mistura de alta intensidade; e, na etapa ii), o polímero e o pigmento reagem para formar o pigmento modificado. Para esta modalidade, o polímero compreende pelo menos um grupo funcional reativo capaz de reagir com o pigmento.

A presente invenção ainda se refere a um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico. Em uma modalidade, o pigmento modificado tem um nível de ligação polimérica de pelo menos cerca de 20% e um tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 300 nm. Em uma segunda modalidade, o pigmento modificado tem um tamanho de partícula médio não maior do que 300 nm e uma contagem de partículas grandes não maior do que  $1,0 \times 10^8$ . Preferivelmente, o pigmento modificado é preparado usando o método da presente invenção. A presente invenção ainda se refere às composições de tinta para jato de tinta, compreendendo esses pigmentos modificados.

É para ser entendido que tanto a descrição geral precedente quanto a descrição detalhada a seguir são somente exemplares e explicativas e são tencionadas a fornecer explicação adicional da presente invenção,

conforme reivindicada.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere aos pigmentos modificados compreendendo um pigmento tendo ligado pelo  
5 menos um grupo polimérico e método de formação desses.

O método da presente invenção compreende as etapas de:  
i) combinar pelo menos um polímero e pelo menos um pigmento, e ii) reagir o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado. O pigmento é um material sólido,  
10 geralmente na forma de um particulado ou em uma forma prontamente formada em um particulado, tal como uma massa comprimida. O pigmento, o qual é substancialmente livre de grupo funcionais ligados que são diferentes da composição química do material da massa, pode ser selecionado para cor  
15 ou composição. O pigmento pode ser de qualquer tipo de pigmento convencionalmente usado pelas pessoas versadas na técnica, tais como pigmentos pretos carbonáceos e pigmento coloridos orgânicos incluindo pigmentos compreendendo um pigmento azul, preto, marrom, ciano, verde, branco,  
20 violeta, magenta, vermelho, laranja ou amarelo. Exemplos representativos de pigmentos pretos incluem vários negros de carbono (Pigmento Preto 7) tais como negros de canal, negros de forno e negros de lâmpada, e incluem, por exemplo, negros de carbono vendidos sob as marcas  
25 registradas Regal®, Black Pearls®, Elftex®, Monarch®, Mogul®, Vulcan®, disponíveis de Cabot Corporation, tais como Black Pearls® 2000, Black Pearls® 1400, Black Pearls® 1300, Black Pearls® 1100, Black Pearls® 1000, Black Pearls® 900, Black Pearls® 880, Black Pearls® 800, Black Pearls®  
30 700, Black Pearls® L, Elftex® 8, Monarch® 1400, Monarch®

1300, Monarch<sup>®</sup> 1100, Monarch<sup>®</sup> 1000, Monarch<sup>®</sup> 900, Monarch<sup>®</sup> 880, Monarch<sup>®</sup> 800, Monarch<sup>®</sup> 700, Mogul<sup>®</sup> L, Regal<sup>®</sup> 330, Regal<sup>®</sup> 400, Vulcan<sup>®</sup> P ou qualquer combinação destas. Classes adequadas de pigmentos coloridos incluem, por exemplo, antraquinonas, azuis de ftalocianina, verdes de ftalocianinas, diazos, monoazos, pirantronas, perilenos, amarelos heterocíclicos, quinolonoquinolonas, quinacridonas, (tio)indigóides ou qualquer combinação destes. Tais pigmentos são comercialmente disponíveis ou na forma de pó ou como massa comprimida a partir de uma variedade de fontes, incluindo BASF Corporation, Engelhard Corporation, ou Sun Chemical Corporation. um exemplo de outro pigmento colorido adequado é descrito em the Colour Index, 3ª edição (The Society of Dyers and Colourists, 1982). Misturas dos pigmentos também podem ser usadas. Preferivelmente o pigmento é um ciano, magenta ou pigmento orgânico amarelo ou pigmento preto carbonáceo, tal como negro de fumo.

O pigmento pode ter uma ampla faixa de áreas superficiais BET, conforme medido pela adsorção de nitrogênio, dependendo das propriedades desejadas do pigmento. Particularmente, o pigmento pode ter uma área superficial na faixa entre cerca de 100 m<sup>2</sup>/grama e cerca de 1000 m<sup>2</sup>/grama. Por exemplo, o pigmento pode ter uma área superficial em uma faixa entre cerca de 150 m<sup>2</sup>/grama e cerca de 750 m<sup>2</sup>/grama, tal como ente cerca de 200 m<sup>2</sup>/grama e cerca de 650 m<sup>2</sup>/grama. Geralmente, uma área superficial maior corresponde a um tamanho de partícula menor. Quando uma área superficial maior não é prontamente disponível para a aplicação desejada, o pigmento pode ser submetido à

redução de tamanho ou técnicas de cominuição, tais como moagem com bolas ou jato, para reduzir o pigmento até um tamanho menor, caso seja desejado.

O pigmento pode ter um particulado com tamanho na  
5 escala nanométrica, tal como um particulado com um tamanho de partícula médio de cerca de 3 nm até cerca de 500 nm. Em uma modalidade exemplar, o pigmento pode ter um tamanho de partícula médio de cerca de 3 nm até cerca de 200 nm, tal como de cerca de 3 nm até cerca de 100 nm, de cerca de 3 nm  
10 até cerca de 50 nm, de cerca de 8 nm até cerca de 30 nm, ou mesmo de cerca de 10 nm até cerca de 25 nm. Em modalidades particulares, o tamanho de partícula médio pode não ser maior do que cerca de 500 nm, tal como não maior do que cerca de 200 nm, ou não maior do que cerca de 150 nm.

15 O polímero usado no método da presente invenção forma o grupo polimérico do pigmento modificado e pode ser qualquer material polimérico capaz de ser ligado, direta ou indiretamente (através de um grupo ligante) a um pigmento. O polímero pode ser um homopolímero, copolímero,  
20 terpolímero ou pode conter qualquer quantidade de diferentes unidades de repetição, incluindo um polímero aleatório, polímero alternante, polímero de enxerto, polímero em bloco, polímero hiper-ramificado ou dendrítico, polímero tipo pente ou qualquer combinação desses. O  
25 polímero pode ter um peso molecular médio (peso molecular médio ponderal) não maior do que cerca de 50.000. Por exemplo, o polímero pode ter um peso molecular médio não maior do que cerca de 25.000, tal como não maior do que cerca de 15.000. O polímero também pode ter um peso  
30 molecular médio de pelo menos cerca de 1000. Também o

polímero pode estar na forma de um líquido, um pó ou um fundido polimérico, dependendo das condições específicas usadas para preparar o pigmento modificado.

Exemplos de polímeros que podem ser usados no método da presente invenção incluem poliamina, poliamida, policarbonato, polieletrólito, poliéster, poliéter (tal como óxido de polialquilenos), poliol (tal como poliidroxibenzeno e álcool polivinílico), poliimida, polímero contendo enxofre (tal como sulfeto de polifenileno), polímero acrílico, poliolefina incluindo aquelas contendo halogênios (tais como cloreto de polivinila e cloreto de polivinilideno), fluorpolímero, poliuretano, poliácido ou sais ou derivados seus, ou qualquer combinação desses. O polímero também pode ser um polianidrido, compreendendo pelo menos um grupo funcional anidrido.

Um exemplo de uma poliamina inclui poliamina linear ou ramificada, tal como polietileneimina (PEI) ou derivados seus; oligômeros de etileneimina (tais como pentaetilenexamina, PEHA) ou derivados seus; poliamidoamina (PAMAM), tais como dendrímeros de poliamidoamina Starburst®; ou qualquer combinação desses.

Um exemplo de poliácido inclui homo e copolímero do ácido acrílico ou metacrílico, incluindo ácido poliacrílico ou polimetacrílico e ácido (poli)estireno-acrílico ou ácido (poli)estirenometacrílico; ou um derivado hidrolisado do polímero contendo anidrido maleico, tal como polímero do ácido estirenomaleico. Por exemplo, o polímero pode ser formado a partir de um monômero acrílico. Preferivelmente, o polímero funcionalizado com ácido tem um número de ácido



de pelo menos cerca de 50, tal como de pelo menos cerca de 125, pelo menos cerca de 150 ou mesmo pelo menos cerca de 200.

Preferivelmente, o polímero compreende pelo menos um grupo funcional que fornece o pigmento modificado com pelo menos uma propriedade desejável. Por exemplo, o polímero pode compreender um grupo funcional que é hidrofílico para melhorar a dispersão em soluções aquosas ou é hidrofóbico para melhorar a dispersão em soluções não-polares, também o grupo funcional pode reduzir a aglomeração do pigmento, tal como por interações estéricas.

Por exemplo, o grupo funcional pode compreender pelo menos um grupo iônico, grupo ionizável ou misturas de um grupo iônico e de um grupo ionizável. Um grupo iônico pode ser ou aniônico ou catiônico e pode estar associado com um contra-íon de carga oposta, incluindo contra-íons inorgânicos ou orgânicos, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NR}'_4^+$ , acetato,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{R}'\text{SO}_3^-$ ,  $\text{R}'\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ , onde  $\text{R}'$  representa hidrogênio ou um grupo orgânico, tal como um grupo aril ou alquil não-substituído. Um grupo ionizável pode ser um que seja capaz de formar um grupo iônico no meio de uso.

Deste modo, o grupo funcional pode compreender pelo menos um grupo aniônico ou anionizável. Grupos aniônicos são grupos iônicos negativamente carregados que podem ser gerados a partir de grupos com substituintes ionizáveis que podem formar ânions (grupos anionizáveis), tais como substituintes ácidos. O grupo também pode incluir um ânion nos sais dos substituintes ionizáveis. Um exemplo de um grupo aniônico pode incluir  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{HPO}_3^-$ ; -

OPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Um exemplo de um grupo anionizável pode incluir -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -R'SH, -R'OH ou -SO<sub>2</sub>NHCOR', onde R' representa hidrogênio ou um grupo orgânico, tal como um grupo aril ou alquil substituído ou não-substituído. Por exemplo, o grupo aniônico ou anionizável pode ser um grupo do ácido carboxílico, um grupo alquilsulfato ou um sal seu.

Alternativamente, o grupo funcional pode compreender pelo menos um grupo catiônico ou cationizável. Grupos catiônicos são grupos iônicos positivamente carregados que podem ser gerados a partir de substituintes ionizáveis que podem formar cátions (grupos cationizáveis) tais como aminas protonadas. Por exemplo, alquil ou arilaminas podem ser protonadas em meio ácido para formar grupos amônio - NR'<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, onde R' representa um grupo orgânico, tal como um grupo aril ou alquil substituído ou não-substituído. Em um exemplo particular, o grupo catiônico ou cationizável pode ser um grupo amina ou um sal seu, tal como um grupo benzilamina, feniletilamina, fenileneamina, aminoalquilamina tal como um grupo -SO<sub>2</sub>-ALK1-NH-ALK2-NH<sub>2</sub>, em que ALK1 e ALK2, os quais podem ser iguais ou diferentes, são grupos alquilenos C2-C8.

Alternativamente ou em combinação, o polímero usado no método da presente invenção pode compreender pelo menos um grupo funcional reativo capaz de reagir com o pigmento. O grupo funcional reativo do polímero pode ser um grupo nucleofílico ou um grupo eletrofílico, dependendo da natureza da reação para ligar o polímero ao pigmento. Por exemplo, o grupo funcional reativo do polímero pode ser um ácido ou éster carboxílico, um cloreto de ácido, um cloreto

de sulfonila, uma acilazida, um isocianato, uma cetona, um aldeído, um anidrido, uma amida, uma imida, uma imina, uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada, aldeído ou sulfona, um haleto de alquila, um epóxido, um alquilsulfonato ou sulfato tal como  
5 um grupo (2-sulfatoetil)-sulfona, uma amina, uma hidrazina, um álcool, um tiol, uma hidrazida, uma oxima, um triazeno, um carbânion, um composto aromático o qual sofre uma reação de adição-eliminação, sais ou derivados seus ou qualquer combinação desses. Especificamente, o grupo funcional  
10 reativo pode incluir um grupo do ácido carboxílico, um grupo amina ou um sal seu. Em outro exemplo, o grupo funcional reativo pode incluir um ânion ou um cátion selecionado dos grupos iônicos descritos abaixo.

O grupo funcional reativo pode ser parte do polímero  
15 ou pode ser formado por uma reação com o polímero e um reagente compreendendo o grupo funcional reativo, tal como um agente de ligação, descrito em maiores detalhes abaixo. Particularmente, o agente de ligação e o polímero podem incluir grupos funcionais complementares configurados para  
20 reagir, tal como através da substituição ou adição nucleofílica ou eletrofílica.

No método da presente invenção, a quantidade do polímero e o pigmento combinado irá depender de uma variedade de fatores, incluindo o tipo e peso molecular do  
25 polímero e do tipo de pigmento. Preferivelmente, o polímero e o pigmento são combinados em uma proporção de pelo menos cerca de 1,0 parte de polímero para 1,0 parte de pigmento, tal como uma proporção de pelo menos cerca de 2,0 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento, ou uma proporção de  
30 pelo menos cerca de 3,5 partes de polímero para 1,0 parte

de pigmento. Mais preferivelmente, o polímero e o pigmento são combinados em uma proporção não maior do que cerca de 6,5 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento.

Conforme descrito acima, o método da presente invenção  
5 compreende as etapas de: i) combinar um pigmento e um polímero e ii) reagir o pigmento e o polímero para formar o pigmento modificado. Em uma primeira modalidade deste método, um agente de ligação e um agente de ativação  
10 opcional são incluídos na etapa i) e, na etapa ii), o agente de ligação é usado para reagir o pigmento e o polímero. Deste modo, para esta modalidade, o método da presente invenção compreende as etapas de: i) combinar, em qualquer ordem, um polímero, um pigmento, um agente de  
15 ligação e um agente de ativação opcional, e ii) reagir o agente de ligação com o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado. O polímero e o pigmento podem ser qualquer um daqueles descritos acima.

Para esta modalidade, o agente de ligação é um composto que liga ou une o pigmento e o polímero pela  
20 reação tanto do pigmento quanto do polímero e se tornando parte do grupo ligado do pigmento modificado resultante. Deste modo, o agente de ligação compreende preferivelmente um primeiro grupo reativo o qual é capaz de reagir com o polímero e ainda compreender um segundo grupo reativo o  
25 qual é capaz de reagir com o pigmento. O primeiro e o segundo grupos reativo do agente de ligação pode ser ou um grupo nucleofílico ou um grupo eletrofílico, dependendo da natureza do grupo funcional reativo do polímero e dependendo do tipo de pigmento, os quais são descritos  
30 acima. Particularmente, os grupos reativos do agente de

ligação podem compreender um ácido carboxílico ou éster, um cloreto de ácido, um cloreto de sulfonila, uma acilazida, um isocianato, uma cetona, um aldeído, um anidrido, uma amida, uma imida, uma imina, uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada, 5 aldeído ou sulfona, um haleto de alquila, um epóxido, um alquilsulfonato ou sulfato, tal como um grupo (2-sulfatoetil)-sulfona, uma amina, uma hidrazina, um álcool, um tiol, uma hidrazina, uma oxima, um triazeno, um carbânion, um composto aromático, sais ou derivados seus, 10 ou qualquer combinação desses. Exemplos particulares dos agentes de ligação incluem compostos aromáticos aminofuncionalizados, tais como 4-aminobenzilamina (4-ABA), 3-aminobenzilamina (3-ABA), 2-aminobenzilamina (2-ABA), 2-aminofeniletilamina, 4-aminofenil-(2-sulfatoetil)-sulfona, 15 (APSES), ácido p-aminobenzóico (PABA), ácido 4-aminoftálico (4-APA) e ácido 5-aminobenzeno-1,2,3-tricarboxílico.

Os grupos reativos do agente de ligação podem ser ou capazes de reagir diretamente com o pigmento e/ou o polímero ou podem ser ativados para esta reação, uma vez 20 que eles usam um agente ativador, conforme descrito abaixo. Por exemplo, o primeiro grupo reativo do agente de ligação pode compreender um grupo aminofuncional, tal como um grupo anilina, que é capaz de reagir com um pigmento, tal como um pigmento de negro de fumo ou pode ser ativado para tal 25 reação, tal como através de uma reação de diazotização. Em outro exemplo, o primeiro grupo reativo pode compreender um grupo hidrazida. O primeiro grupo reativo do agente de ligação também pode ser capaz de reagir com o pigmento através de uma reação de cicloadição e Diels-Alder através 30 da química de dissulfeto, através da química de cloreto de

tionila, através de uma reação e esterificação, através de uma reação de Friedel-Craft, através de uma reação de amidação, através de uma reação de imidização o uma variante dessas, dependendo da natureza do pigmento.

5           O segundo grupo reativo do agente de ligação pode ser capaz de reagir com o polímero através, por exemplo, de uma reação de condensação. Deste modo, por exemplo, o segundo grupo reativo pode compreender um grupo amino nucleofílico capaz de reagir com um polímero o qual compreende pelo

10 menos um grupo reativo funcional, tal como um grupo carboxila, um grupo anidrido, um grupo de éster metílico, um epóxi, um macromonômero de acrilato, um carbamato não-substituído, um clorometilestireno, um clorossilano, um isocianato, uma resina de melaminoformaldeído ou qualquer

15 combinação desses. Além disso, o segundo grupo reativo do agente de ligação pode compreender um grupo do álcool nucleofílico capaz de reagir com um polímero compreendendo pelo menos um grupo funcional reativo, tal como um grupo carboxila, um grupo anidrido, um éster metílico, um

20 isocianato, um clorossilano, uma resina de melaminoformaldeído ou qualquer combinação desses. Além disso, o segundo grupo reativo do agente de ligação pode compreender um grupo carboxílico o qual pode reagir com um polímero compreendendo um grupo funcional reativo, tal como

25 um epóxi, uma resina de melaminoformaldeído, um grupo hidroxila, um grupo amino, um grupo tiol ou qualquer combinação desses. Também o segundo grupo reativo do agente de ligação pode compreender um grupo sulfato eletrofílico que é capaz de reagir com um polímero compreendendo um

30 grupo funcional reativo, tal como um grupo hidroxila, um

grupo amino, um grupo tiol ou qualquer combinação desses.

A quantidade de agente de ligação pode variar dependendo de vários fatores, incluindo, por exemplo, a quantidade e tipo do polímero e a quantidade e tipo de pigmento. Preferivelmente, o agente de ligação é combinado em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,2 mmols de agente de ligação por grama de pigmento. Por exemplo, o agente de ligação pode ser adicionado em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,35 mmols do agente de ligação por grama de pigmento, tal como de pelo menos cerca de 0,4 mmols de agente de ligação por grama de pigmento.

Para esta modalidade do método da presente invenção, um agente ativador opcional também pode ser usado. O agente ativador é usado para facilitar a reação entre o agente de ligação e pelo menos um pigmento do polímero. Por exemplo, ácido pode ser adicionado como um agente ativado para facilitar a reação do agente de ligação com o pigmento. Ácidos adequados incluem ácidos orgânicos, tais como ácido metilsulfônico; ácidos minerais tais como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos de halogênio tais como ácido clorídrico ou ácido fluorídrico; ou qualquer combinação desses. Alternativamente, o polímero pode incluir grupos ácidos suficientes para ativar a reação.

Outro exemplo de um agente ativador adequado é um reagente contendo nitrito. Por exemplo, quando o agente de ligação compreende um grupo funcional amina capaz de sofrer uma reação de diazônio, um agente ativador de nitrito, tal como um nitrito inorgânico (por exemplo, nitrito de sódio), um nitrito orgânico (por exemplo, nitrito isoamílico) ou qualquer combinação desses pode ser adicionado. Um ácido

também pode ser usado com o reagente de nitrito.

Como resultado da ativação, o agente de ligação reage com pelo menos um dentre o pigmento ou o polímero. Por exemplo, quando o agente de ligação compreende um grupo funcional capaz de sofrer uma reação de diazônio e quando o pigmento é capaz de reagir em uma reação de diazônio, o agente de ligação pode reagir com o pigmento. Alternativamente, quando o polímero compreende um grupo funcional capaz de sofrer uma reação de diazônio, a qual é o resultado da reação do agente de ligação e do polímero, o pigmento pode reagir diretamente com o polímero. Particularmente, o método pode ser efetuado sobre condições de misturas de alta intensidade, descritas mais detalhadamente abaixo.

Para esta modalidade, o polímero, o pigmento, o agente de ligação e o agente de ativação opcional podem ser combinado em qualquer ordem. Por exemplo, para formar o pigmento modificado tendo ligado pelo menos um grupo polimérico, o pigmento e pelo menos um polímero podem ser combinados para formar uma mistura, seguido pela adição do agente de ligação e do agente de ativação opcional a esta mistura. Alternativamente, o polímero e o agente de ligação, juntamente com o agente de ativação opcional, podem ser combinados, e estes podem ser então combinados com o pigmento. Também se o polímero estiver na forma de um fundido polimérico, o pigmento, o agente de ligação e opcionalmente o agente de ativação podem ser combinados com este fundido ou adicionados ao polímero antes da formação do fundido. Outras combinações também são possíveis.

Em uma modalidade preferida desta modalidade do método



da presente invenção, o pigmento modificado é formado em uma pasta. Para este método, aqui referido como o "método de pasta", o polímero, o pigmento e um solvente são combinados, em qualquer ordem, para formar uma mistura. Por exemplo, o polímero, preferivelmente na forma de um pó polimérico, pode ser colocado em um misturador, preferivelmente em um misturador de alta intensidade tal como um misturador Brabender, um extrusor ou qualquer um destes descritos abaixo, e o pigmento é então adicionado. O solvente também é adicionado, seja com pigmento, com o polímero ou com a combinação de pigmento/polímero. A isto é então adicionado o agente de ligação e, opcionalmente, um agente de ativação, em qualquer ordem.

Para este método de pasta, uma variedade de diferentes solventes pode ser usada, e o tipo de solvente pode ser selecionado baseando-se na natureza do pigmento e do polímero. Por exemplo, o solvente pode ser um solvente polar, tal como um solvente aquoso. Também o solvente pode ser um solvente orgânico polar. Exemplos específicos incluem alcoóis tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanol terciário, isobutanol, álcool diacetona ou qualquer combinação desses; glicóis ou ésteres glicólicos ou éteres tais como etilenoglicol, 2-etoxietanol, 3-metoxipropilpropanol, 3-etoxipropilpropanol; cetonas, tais como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, metilisobutilcetona ou qualquer combinação desses; éteres tais como éter dibutílico, dioxano ou qualquer combinação desses; solventes contendo nitrogênio, incluindo amidas cíclicas tais como N-metilpirrolidona (NMP) e 2-pirrolidona, trietanolamina ou qualquer combinação desses;

e água; ou qualquer combinação desses. Para as químicas reacionais que são influenciadas pelo pH, o solvente pode ser um solvente prótico. Alternativamente, o solvente pode ser um solvente não-polar ou um solvente aprótico, tal como

5 um hidrocarboneto alifático, tais como hidrocarbonetos lineares ou ramificados com seis ou mais átomos de carbono ou qualquer combinação desses; hidrocarbonetos alifáticos halogenados, tais como diclorometano, tetracloreto de carbono, clorofórmio, tricloroetano ou qualquer combinação

10 desses; um hidrocarboneto aromático, tal como tolueno, xileno ou qualquer combinação desses; um hidrocarboneto aromático halogenado, tal como clorobenzeno, diclorobenzeno, clorotolueno ou qualquer combinação desses; ou óleos naturais, tais como óleo vegetal, óleo de

15 girassol, óleo de linhaça, terpenos, glicerídeos graxo ou qualquer combinação desses. O solvente também pode ser uma mistura de solventes polares e não-polares.

O solvente pode ser adicionado para proporcionar a mistura com uma consistência tipo past. Por exemplo, a

20 consistência tipo pasta pode ser caracterizada por uma viscosidade de cisalhamento elevada de pelo menos cerca de 10.000 cps (por exemplo, determinada de acordo com DIN 53 019 com uma taxa de cisalhamento de  $10\text{s}^{-1}$ ). Particularmente, a viscosidade pode ser de pelo menos cerca

25 de 100.000 cps, tal como de pelo menos cerca de 500.000 cps.

Além disso, para este método de pasta, aquecimento pode ser empregado para ativar a reação. Por exemplo, a mistura de polímero e pigmento pode ser combinada com o

30 agente de ligação e ativada pelo aquecimento da combinação

resultante até uma temperatura não maior do que o ponto de ebulição de um solvente, caso usado. Quando o solvente é um solvente aquoso, a combinação resultante pode ser aquecida até entre cerca de 25 °C e cerca de 100 °C, tal com entre  
5 cerca de 50 °C e cerca de 80 °C. Em um exemplo particular, a reação pode ser ativada pela adição de ácido, adição de nitrito e aquecimento, ou qualquer combinação destes.

Para o método de pasta, depois do agente de ligação reagir com o pigmento, o produto resultante pode ser então  
10 neutralizado, o solvente remoído e o polímero reagido para formar o pigmento modificado. Por exemplo, uma base pode ser adicionada para neutralizar um ácido usado como um agente de ativação. Exemplos de bases adequadas incluem hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de  
15 potássio e hidróxidos de tetralquilamônio. Outras bases serão conhecidas por uma pessoa versada na técnica, incluindo aminas de baixo ponto e ebulição assim como aminas de alto ponto e ebulição, as quais são preferidas. Além disso, a mistura pode ser aquecida até uma temperatura  
20 acima do ponto de ebulição do solvente para remover o solvente. Tal operação pode ser efetuada em pressão atmosférica ou sob vácuo. Particularmente, quando o solvente é um solvente aquoso, a mistura pode ser aquecida até uma temperatura maior do que 100 °C. Além disso, o  
25 solvente pode ser removido sob condições de mistura de alta intensidade.

Em um segundo exemplo preferido desta modalidade do método da presente invenção, o pigmento modificado é formado em um fundido polimérico. Para este método, o qual  
30 é aqui referido como o "método do fundido" o polímero é

adicionado a um misturador de alta intensidade, tal como um misturador Brabender, um extrusor, ou qualquer um dos descritos abaixo, e aquecido até uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero, formando um fundido. A isto é  
5 então adicionado o pigmento, o agente de ligação e, opcionalmente, um agente ativador, em qualquer ordem.

Para este método de fundição, o polímero pode ter um ponto de fusão de pelo menos cerca de 25 °C, tal como de pelo menos cerca de 50 °C, incluindo 100 °C, 120 °C e mesmo  
10 tão alto quanto 180 °C. Além disso, para polímeros com alto ponto de fusão, o ponto de fusão do polímero pode ser modificado pela adição de um plastificante. Por exemplo, um plastificante pode ser adicionado ao polímero em uma faixa entre cerca de 0,1% e 20,0% baseando-se no peso do  
15 polímero, tal como entre cerca de 2,0% e cerca de 15,0% baseando-se no peso do polímero. Com o plastificante, o polímero pode ter um ponto de fusão não maior do que cerca de 120 °C, tal como aproximadamente não maior do que cerca de 100 °C, ou mesmo tão baixo quanto 70 °C. Exemplos de  
20 plastificantes adequados incluem óleo de parafina, N-metilpirrolidona (NMP), 2-pirrolidona (2P), dimetilformamida (DMF), cicloexanona, acetato do éter propilenoglicolmonometílico (PMA), metilisobutilcetona (MIBK), etilenoglicol, uréia, propilenoglicol,  
25 dimetilsulfóxido (DMSO), água ou qualquer combinação desses. Em geral, o plastificante pode ser adicionado ao polímero para formar o fundido polimérico antes da adição do pigmento. Alternativamente, o plastificante pode ser adicionado combinado com a adição do pigmento ou depois da  
30 adição do pigmento.

Para este método de fundição, o pigmento pode ser adicionado ao misturador de alta intensidade e misturado com o polímero fundido para formar uma mistura. Alternativamente, o pigmento pode ser misturado com o polímero, tal como um pó polimérico, para formar a mistura e, subsequentemente, o polímero pode ser fundido. Em um exemplo, o polímero e o pigmento podem ser misturados em uma proporção de pelo menos cerca de 1,0 parte de polímero para 1,0 parte de pigmento, tal como uma proporção de pelo menos cerca de 2,0 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento, ou mesmo uma proporção de pelo menos cerca de 3,5 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento. Em outro exemplo, o polímero e o pigmento podem ser misturados em uma proporção não maior do que 6,5 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento.

Também para este método de fundição, o agente de ligação pode ser adicionado ao polímero, seja antes ou depois da formação do fundido polimérico. Também o agente de ligação pode ser adicionado antes de ou depois da adição do pigmento. Uma vez que, conforme descrito acima, o agente de ligação compreende um grupo funcional capaz de reagir com o polímero e um grupo funcional capaz de reagir com o pigmento, se o agente de ligação for adicionado antes da adição do pigmento, a combinação de polímero e de agente de ligação pode formar um polímero compreendendo o grupo funcional capaz de reagir com o pigmento. Em um exemplo particular, o agente de ligação compreende um grupo amino funcional, tal como um grupo anilina ou um grupo hidrazida, capaz de reagir com o pigmento através de uma reação de diazônio.

Deste modo, em uma segunda modalidade do método da presente invenção o qual, conforme descrito acima, compreende as etapas de: i) combinar um pigmento e um polímero e ii) reagir o pigmento e o polímero para formar o pigmento modificado, na etapa i), um fundido polimérico é formado compreendendo um polímero e um plastificante opcional, e o fundido polimérico, um pigmento e um agente ativador opcional são combinados, em qualquer ordem, sob condições de mistura de alta intensidade e, na etapa ii), o polímero e o pigmento reagem para formar o pigmento modificado. Deste modo, para esta segunda modalidade, o método da presente invenção compreende as etapas de: i) formação de um fundido polimérico compreendendo um polímero e um plastificante opcional; ii) combinação, em qualquer ordem, de um pigmento, um agente de ativação opcional e o fundido polimérico sob condições de mistura de alta intensidade; e iii) reação do polímero e do pigmento para formar o pigmento modificado.

Para esta modalidade, o pigmento e o agente de ativação opcional e o plastificante podem ser qualquer um dentre aqueles descritos acima. O polímero pode ser qualquer um daqueles descritos acima que compreende pelo menos um grupo funcional reativo capaz de reagir com o pigmento. Particularmente, o polímero preferivelmente compreende pelo menos um grupo aminofuncional incluindo, por exemplo, polímeros aminofuncionalizados com uma quantidade de amina de cerca de 5 até cerca de 30 mg de KOH/g. Este polímero pode ser preparado por qualquer método conhecido na técnica e, preferivelmente, é preparado pela reação do polímero e de um agente de ligação descrito

acima. Alternativamente, o polímero pode ser preparado pela polimerização de um monômero compreendendo um grupo funcional capaz de reagir com o pigmento.

Para ambas as modalidades do método da presente  
5 invenção, condições de mistura de alta intensidade podem ser usadas. Tais condições são particularmente preferidas, por exemplo, quando o polímero está na forma de um fundido polimérico ou quando uma mistura de elevada viscosidade de polímero e pigmento é formada. Condições de mistura de alta  
10 intensidade podem ser conseguidas usando uma variedade de misturadores de alta intensidade ou equipamentos similares que são projetados para misturar, combinar, agitar, homogeneizar, dispersar materiais do composto ou qualquer combinação desses. Qualquer misturador usado para processar  
15 materiais de elevada viscosidade podem ser usados no processo da presente invenção, e não somente aqueles tradicionalmente descritos como misturadores de alta intensidade. Tal equipamento é descrito em Perry's Chemical Engineer's Handbook (7ª Edição sup), Capítulo 18, páginas  
20 18-25 to 18-32, o qual é integralmente aqui incorporado por referência. O misturador de alta intensidade pode ser um misturador em lote, semi-contínuo ou contínuo. Tipicamente, um misturador contínuo oferece vantagens tanto práticas quanto econômicas para o equipamento de processamento em  
25 lote. Um exemplo de um misturador de alta intensidade pode incluir um misturador planetário individual ou duplo, um misturador planetário de haste dupla (particularmente um no qual uma haste tenha uma lâmina de dentes de serra), um misturador helicoidal tal como um misturador de hélice  
30 dupla ou um misturador cônico de lâminas gêmeas, um

misturador de amassamento de braço duplo tal como um  
misturador Brabender ou Farrel, um misturador de alta  
intensidade tal como um misturador Henschel ou papenmeir,  
dois ou três misturadores de cilindros, um extrusor de  
5 hélice individual ou dupla (gêmeas) ou qualquer combinação  
desses. As condições de mistura de alta intensidade podem  
também incluir condições de baixa pressão resultantes do  
uso de um vácuo.

Também, para ambas as modalidades, o tempo reacional  
10 e/ou a temperatura reacional pode variar dependendo de  
vários fatores incluindo, por exemplo, o tipo de grupo  
reativo no pigmento, o tipo de agente de ligação e as  
quantidades de cada reagente. Também o tipo e peso  
molecular do polímero podem afetar o tempo reacional e a  
15 temperatura. Em geral, a reação pode ocorrer por um tempo  
entre cerca de 0,1 minutos e cerca de 300 minutos,  
preferivelmente entre cerca de 1 minuto e cerca de 120  
minutos, e mais preferivelmente entre cerca de 5 minutos e  
cerca de 60 minutos

20 No método da presente invenção, um pigmento modificado  
compreendendo o pigmento tendo ligado a ele pelo menos um  
grupo polimérico é produzido, preferivelmente como  
partículas discretas. Esses pigmentos modificados foram  
considerados como tendo propriedades vantajosamente  
25 desejáveis. Por exemplo, o polímero, uma vez ligado ao  
pigmento como um grupo polimérico, pode estabilizar o  
pigmento como uma dispersão e, como resultado, o pigmento  
modificado produzido pelo método da presente invenção pode  
ter um pequeno tamanho de partícula médio com baixa  
30 aglomeração. Alternativamente, ou em combinação, o pigmento



modificado pode ter elevada ligação polimérica. Além disso, o pigmento modificado resultante pode utilizar menos energia e tempo para formar uma dispersão.

Deste modo, a presente invenção ainda se refere a um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado a ele pelo menos um grupo polimérico, assim como uma dispersão compreendendo o pigmento modificado. Em uma modalidade, o pigmento modificado tem um nível de ligação polimérica de pelo menos cerca de 20% e um tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 300 nm. Em uma segunda modalidade, o pigmento modificado, quando em uma dispersão, particularmente em uma dispersão aquosa, tem um tamanho e partícula médio não maior do que cerca de 300 nm e uma contagem de partículas grandes não maior do que  $1 \times 10^9$ .

Por exemplo, o tamanho de partícula médio do pigmento modificado em uma dispersão aquosa não é maior do que cerca de 300 nm. Preferivelmente, o tamanho de partícula médio não é maior do que cerca de 200 nm, mais preferivelmente não maior do que cerca de 150 nm, ou mesmo não maior do que cerca de 120 nm.

Também a aglomeração, conforme ilustrado por uma grande contagem de partículas (definido aqui como as partículas com um tamanho de partícula maior do que 500 nm) é baixa. Por exemplo, a contagem de partículas maiores do que 500 nm por mililitro de dispersão com teor de sólidos de 15% não é maior do que  $1,0 \times 10^9$ . Preferivelmente, a contagem de partículas grandes não é maior do que cerca de  $5,0 \times 10^8$ , tal como não maior do que cerca de  $2,5 \times 10^8$ , ou mesmo não maior do que cerca de  $1,5 \times 10^8$ . Grandes contagens

de partículas podem ser medidas usando qualquer técnica conhecida na arte incluindo, por exemplo, o uso de um dimensionador de partículas ótico, tal como Accusizer 780 (disponível de PSS NICOP).

5 Além disso, a quantidade dos grupos poliméricos ligados ao pigmento tem sido considerada como sendo elevada, conforme é indicado pela porcentagem dos polímeros ligados. Por exemplo, a ligação polimérica pode ser de pelo menos cerca de 10% tal como de pelo menos cerca de 20%. Em  
10 um exemplo particular, a ligação polimérica pode ser de pelo menos 25%, ou mesmo de pelo menos cerca de 30%. A porcentagem de ligação polimérica pode ser determinada usando qualquer técnica conhecida na arte. Por exemplo, os níveis de ligação podem ser medidos pela extração do  
15 pigmento modificado e pela determinação da porcentagem de polímero ligado remanescente através de análise gravimétrica térmica (TGA). Alternativamente, a porcentagem de ligação polimérica pode ser determinada através de análise espectral de UV-Vis.

20 Em um exemplo específico de um método de extração/TGA, a amostra do pigmento modificado é colocada entre os filtros em uma célula da amostra, e a célula da amostra é carregada em uma bandeja. A amostra é exposta a um solvente por um período entre 0 e 99 minutos em uma temperatura  
25 entre 40 °C e 200 °C. A célula da amostra é esguichada com solvente, e aproximadamente 0% até aproximadamente 150% do solvente é trocado. Este ciclo é repetido entre 1 e 5 vezes. Uma vez completada a extração, a célula da amostra é esguichada com nitrogênio. Solvente específico,  
30 temperatura, período e troca de solvente podem variar

dependendo do tipo de polímero ligado ao pigmento. Por exemplo, para polímeros acrílicos, o solvente tipicamente é uma mistura de THF-água, a temperatura é de 80 °C, o período é de 45 minutos e o solvente trocado é 150%. Depois da extração, a ligação polimérica porcentual é determinada por TGA. Por exemplo, a amostra é aquecida até uma temperatura de 600 °C e alterações no peso da amostra são registradas. A porcentagem do polímero ligado é representada pela perda porcentual em peso da amostra acima de 110 °C.

Quando o pigmento modificado não pode ser prontamente analisado usando o método TGA acima, uma análise espectral de UV-VIS pode ser usada para determinar a porcentagem de ligação polimérica. Tal método é particularmente útil para pigmentos coloridos modificados, tais como pigmentos magenta, ciano ou amarelo modificados. Como um exemplo específico, uma amostra de 0,02 g de um pigmento magenta seco modificado é colocado em um frasco de cintilação e misturado com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado para formar uma primeira solução. Também 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e 700 microlitros da primeira solução são misturados em um segundo frasco de cintilação para formar uma segunda solução. A absorvância no UV-VIS da segunda solução a 605,6 é determinada. A ligação polimérica porcentual é determinada pela equação a seguir, em que Wt. é o peso do pigmento modificado e Abs. é a absorvância medida a 605,6 nm usando uma célula UV com um caminho ótico de 0,5 cm.

$$\% \text{ de ligação polimérica} = 1 - \frac{0,012 \times \text{Abs}}{\text{Wt.}}$$

O pigmento modificado da presente invenção,

compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico, pode ser usado em uma variedade de aplicações. Por exemplo, o pigmento modificado pode ser disperso em um veículo e usado em uma aplicação de tinta ou revestimento.

5 O veículo pode ser um veículo aquoso ou não-aquoso, dependendo da natureza do polímero ligado. Particularmente, o pigmento modificado pode ser usado em composições de tinta para impressora a jato de tinta, particularmente tintas de jato de tinta aquosas.

10 Deste modo, a presente invenção ainda se refere a uma composição de tinta para impressora a jato de tinta compreendendo a) um veículo líquido e b) um pigmento modificado da presente invenção, compreendendo um pigmento tendo ligado a si um grupo polimérico. O veículo líquido  
15 pode ser ou um veículo líquido aquoso ou não-aquoso, porém é preferivelmente um veículo que contém água. Deste modo, o veículo líquido é preferivelmente um veículo aquoso, o qual é um veículo que contém mais do que 50% de água e pode ser, por exemplo, água ou misturas de água com solventes  
20 miscíveis em água, tais como alcoois. Preferivelmente, o veículo aquoso é água, e a composição de tinta para impressora a jato de tinta é uma composição de tinta para impressora a jato de tinta aquosa.

O pigmento modificado pode ser qualquer um daqueles  
25 descritos acima e está presente na composição de tinta para impressora a jato de tinta em uma quantidade eficaz para fornecer a qualidade de imagem desejada (por exemplo, densidade ótica) sem afetar prejudicialmente o desempenho da tinta para impressora a jato de tinta. Tipicamente, o  
30 pigmento modificado pode estar presente em uma quantidade

variando de cerca de 0,1% até cerca de 30% com base no peso da tinta. Mais ou menos pigmento modificado pode ser usado dependendo de uma variedade de fatores. Por exemplo, a quantidade de pigmento modificado pode variar dependendo da  
5 quantidade de grupos poliméricos ligados. Está também dentro dos limites da presente invenção usar uma mistura de pigmentos incluindo, por exemplo, o pigmento modificado descrito aqui e os pigmentos não-modificados, outros pigmentos modificados ou ambos.

10 A composição de tinta para impressora a jato de tinta da presente invenção pode ser formada com um mínimo de componentes adicionais (aditivos e/ou co-solventes) e etapas de processamento. Entretanto, aditivos adequados podem ser incorporados para conferir uma variedade de  
15 propriedades desejadas durante a manutenção da estabilidade das composições. Por exemplo, tensoativos e/ou dispersantes, umectantes, aceleradores de secagem, penetrantes, biocidas, ligantes e agentes controladores de pH, assim como outros aditivos conhecidos na técnica podem  
20 ser adicionados. A quantidade de aditivo particular irá variar dependendo de vários fatores, porém geralmente varia entre 0% e 40%.

Agentes dispersantes (tensoativos e/ou dispersantes) podem ser adicionados para aumentar ainda mais a  
25 estabilidade coloidal da composição ou para alterar a interação da tinta ou com o substrato de impressão, tal como papel de impressão, ou com a cabeça da impressora a jato e tinta. Vários agentes dispersantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos podem ser usados juntamente com a  
30 composição a jato de tinta da presente invenção, e esses

podem estar na forma sólida ou como solução aquosa.

Exemplos representativos de dispersantes ou tensoativos aniônicos incluem, porém não estão limitados, a sais de ácidos graxos superiores, dicarboxilatos de alquila superiores, sais de ésteres do ácido sulfúrico de alcoois superiores, alquilsulfonatos superiores, alquilbenzenossulfonatos, alquilnaftalenossulfonato, naftalenossulfonatos (Na, K, Li, Ca, etc.), policondensados de formalina, condensados entre ácidos graxos superiores e aminoácidos, sais do éster do ácido dialquilsulfossuccínico, alquilsulfossuccinatos, naftenatos, alquiletrcarboxilatos, peptídeos acilados,  $\alpha$ -olefinossulfonatos, N-acrilmetiltaurina, alquiletersulfonato, etoxissulfatos de alcoois superiores, sulfatos de polioxi-etilenoalquilfeniléter, monoglicilsulfatos, fosfatos de alquil éter e alquilsulfatos. Por exemplo, polímeros e copolímeros de sais de estirenosulfonatos, sais de naftalenosulfonatos não-substituídos e substituídos (por exemplo, derivados de alquil ou alcóxinaftaleno substituídos), derivados de aldeído (tais como derivados de alquilaldeído não-substituídos incluindo formaldeído, acetaldeído, propilaldeído e semelhantes), sais do ácido maleico e suas misturas podem ser usadas como os adjuvantes de dispersão aniônicos. Sais incluem, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e cátions de amônio substituídos e não-substituídos. Exemplos específicos incluem, porém não estão limitados, a produtos comerciais tais como Versa<sup>®</sup> 4, Versa<sup>®</sup> 7 e Versa<sup>®</sup> 77 (National Starch and Chemical Co.); Lomar<sup>®</sup> D (Diamond Shamrock Chemicals Co.); Daxad<sup>®</sup> 19 e Daxad<sup>®</sup> K (W. R. Grace

Co.); e Tamol<sup>®</sup> SN (Rohm & Haas). Exemplos representativos de tensoativos catiônicos incluem aminas alifáticas, sais de amônio quaternários, sais de sulfônio, sais de fosfônio e semelhantes.

5 Exemplos representativos de dispersantes ou tensoativos não-iônicos que podem ser usados em tintas a jato de tinta da presente invenção incluem derivados de flúor, derivados de silicone, copolímeros do ácido acrílico, éter polioxietilenoalquílico, éter  
10 polioxietilenoalquilfenílico, éter de álcool secundário de polioxietileno, éter de polioxietilenostírol, derivados de polioxietilenolanolina, derivado do óxido de etileno de condensados de alquilfenol formalina, polímeros em bloco de polioxietileno-polioxipropileno, ésteres de ácidos graxos  
15 de compostos de polioxietileno-polioxipropileno-alquileter-polioxietileno, ésteres dos ácidos graxos de etilenoglicol do tipo condensação de óxido de polietileno, monoglicerídeos do ácido graxo, ésteres dos ácidos graxos de poliglicerol, ésteres dos ácidos graxos de  
20 propilenoglicol, ésteres do ácido graxo da cana-de-açúcar, alcanolamidas de ácido graxo, amidas do ácido graxo de polioxietileno e óxidos de polioxietilenoalquilamina. Por exemplo, monoalquil ou dialquilfenóis etoxilados podem ser usados, tais como os materiais da série Igepal<sup>®</sup> CA e CO  
25 (Rhone-Poulenc Co.), os materiais da série Briji<sup>®</sup> (ICI Americas, Inc.), e os materiais da série Triton<sup>®</sup> (Union Carbide Company). Esses tensoativos não-iônicos ou dispersantes podem ser usados sozinhos ou em combinação com o dispersantes aniônicos e catiônicos anteriormente  
30 mencionados.

Os agentes dispersantes também podem ser um polímero natural ou um dispersante polimérico sintético. Exemplos específicos de dispersantes poliméricos naturais incluem proteínas tais como cola, gelatina, caseína e albumina; 5 borrachas naturais tais como goma arábica e goma tragacanto; glicosídeos tais como saponina; ácido algínico, e derivados do ácido algínico tais como alginato de propilenoglicol, alginato de trietanolamina e alginato de amônio; e derivados de celulose, tais como metilcelulose, 10 carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose e etilidroxixelulose.

Exemplos específicos de dispersantes poliméricos, incluindo dispersantes poliméricos sintéticos, incluem alcoois polivinílicos; polivinilpirrolidonas; resinas do 15 ácido acrílico ou metacrílico (geralmente escrito como (met)acrílico), tal como ácido poli(met)acrílico, copolímeros do ácido acrílico-(met)acrilonitrila, copolímeros de (met)acrilato de potássio-(met)acrilonitrila, copolímeros de acetato de vinila-éster 20 do (met)acrilato e copolímeros do ácido (met)acrílico-éster do (met)Acrilato; resinas estireno-acrílicas ou metacrílicas, tais como copolímeros de estireno-ácido (met)acrílico, copolímeros do ácido estireno-(met)acrílico-éster do (met)acrilato, copolímeros de estireno- $\alpha$ - 25 metilestireno-ácido (met)acrílico, copolímeros do ácido estireno- $\alpha$ -metilestireno-(met)acrílico-éster do (met)acrilato; copolímeros do ácido estirenomaleico; copolímeros do anidrido estirenomaleico, copolímeros de vinil naftaleno-ácido acrílico ou metacrílico; copolímeros 30 de vinilnaftaleno-ácido maleico; e copolímeros de acetato



de vinila, tais como copolímeros de acetato de vinila-etileno, copolímeros de acetato de vinila-ácido graxo etilenovinílico, copolímeros de acetato de vinila-éster de maleato, copolímero de acetato de vinila-ácido crotônico e  
5 copolímero de acetato de vinila-ácido acrílico; e seus sais.

Umectantes e compostos orgânicos solúveis em água podem também ser adicionados na composição de tinta para impressora a jato de tinta da presente invenção,  
10 particularmente com o propósito de evitar o entupimento do bico, assim como para fornecer penetração no papel (penetrantes), secagem melhorada (aceleradores de secagem) e propriedades anti-enrugamento. Exemplos específicos de umectantes e de outro compostos solúveis em água que podem  
15 ser usados incluem glicóis de baixo peso molecular, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol e dipropilenoglicol; dióis contendo de cerca de 2 até cerca de 40 átomos de carbono, tais como 1,3-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-  
20 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2,6-hexanodiol, neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-popanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, poli(etileno-co-propileno)glicol e semelhantes, assim como seus produtos  
25 reacionais com óxido de alquilenos, incluindo óxidos de etileno, incluindo óxido de etileno e óxido de propileno; derivados do triol contendo de cerca de 3 até cerca de 40 átomos de carbono, incluindo glicerina, trimetilolpropano, 1,3,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol e semelhantes, assim  
30 como seus produtos reacionais com óxidos de alquilenos,

incluindo óxido e etileno, óxido de propileno e suas misturas; neopentilglicol, (2,2-dimetil,1,3-propanodiol) e semelhantes, assim como seus produtos reacionais com os óxidos de alquilenos, incluindo óxido de etileno e óxido de propileno em qualquer proporção molar desejável para formar materiais com uma ampla faixa de pesos moleculares; tioglicol; pentaeritritol e alcoois inferiores tais como etanol, propanol, álcool isopropílico, álcool n-butílico, álcool sec-butílico e álcool terc-butílico, 2-propin-1-ol (álcool propargílico), 2-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 3-buten-2-ol e ciclopropanol; amidas tais como dimetilformaldeído e dimetilacetamida; cetonas ou cetoalcoois tais como acetona e álcool dicetônico; éteres tais como tetraidrofurano e dioxano; cellosolves tais como éter etilenoglicolmonometílico e éter etilenoglicolmonoetílico, éter trietilenoglicolmonometílico (ou monoetílico); carbitóis, tais como éter dietilenoglicolmonometílico, éter dietilenoglicolmonoetílico e éter dietilenoglicolmonobutílico; lactamas tais como 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona e  $\epsilon$ -caprolactama/ uréia e derivados de uréia; sais internos tais como betaína e semelhantes; tio (enxofre) derivados dos materiais anteriormente mencionados incluindo 1-butanotiol; t-butanotiol 1-metil-1-propanotiol, 2-metil-1-propanotiol; 2-metil-2-propanotiol; tiociclopropanol, tioetilenoglicol, tiodietilenoglicol, tritio ou ditioetilenoglicol e semelhantes; derivados de hidroxiamida, incluindo acetiletanolamina, acetilpropanolamina, propilcarboxietanolamina, propilcarboxipropanolamina e semelhantes; produtos reacionais dos materiais

anteriormente mencionados com óxidos de alquilenos; e suas misturas. Exemplos adicionais incluem sacarídeos tais como maltitol, sorbitol, gluconolactona e maltose; alcoóis poliidrícos, tais como trimetilolpropano e trimetiloletano; 5 N-metil-2-pirrolideno; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; derivados de sulfóxido contendo de cerca de 2 até cerca de 40 átomos de carbono, incluindo dialquilsulfetos (sulfóxidos simétricos e assimétricos), tais como dimetilsulfóxido, metiletilsulfóxido, alquilfenilsulfóxidos 10 e semelhantes; e derivados de sulfona (sulfonas simétricas e assimétricas) contendo de cerca de 2 até cerca de 40 átomos de carbono tais como dimetilsulfona, metiletilsulfona, sulfolano (tetrametiletilsulfona, uma sulfona cíclica), dialquilsulfonas, alquilfenilsulfonas, 15 dimetilsulfona, metiletilsulfona, dietilsulfona, etilpropilsulfona, metilfenilsulfona, metilsulfolano, dimetilsulfolano e semelhantes. Tais materiais podem ser usados sozinho ou em combinação.

Biocidas e/ou fungicidas também podem ser adicionados 20 à composição de tinta para impressora a jato de tinta da presente invenção. Os biocidas são importantes na prevenção do crescimento bacteriano, uma vez que as bactérias são geralmente maiores do que os bicos das tintas e podem causar entupimento, assim como outros problemas de 25 impressão. Exemplos de biocidas úteis incluem, porém não estão limitados, a sais de benzoato ou sorbato, e isotiazolinoas.

Vários ligantes poliméricos podem também ser usados juntamente com a composição de tinta para impressora a jato 30 de tinta da presente invenção para ajustar a viscosidade da

composição, assim como proporcionar outras propriedades desejáveis. Ligantes poliméricos adequados incluem, porém não estão limitados, aos polímeros solúveis em água e aos copolímeros tais como goma arábica, sais de poliacrilato, 5 sais de polimetacrilato, alcoois polivinílicos, hidroxipropilenocelulose, hidroxietilcelulose, polivinilpirrolidona, éter polivinílico, amido, polissacarídeos, polietileneiminas com ou sem estarem derivatizadas com óxido de etileno e óxido e propileno 10 incluindo a série Discole<sup>®</sup> (DKS International); a série Jeffamine<sup>®</sup> (Huntsman); e semelhantes. Exemplos adicionais de compostos poliméricos solúveis em água incluem vários dispersantes ou tensoativos descritos acima incluindo, por exemplo, copolímeros de estireno-ácido acrílico, 15 terpolímeros de estireno-ácido acrílico-acrilato de alquila, copolímeros de estireno-ácido metacrílico, copolímeros de estireno-ácido maleico, terpolímeros de estireno-ácido maleico-acrilato de alquila, terpolímeros de estireno-ácido metacrílico-acrilato de alquila, copolímeros 20 de estireno-éster da metade do ácido maleico, copolímeros de vinilnaftaleno-ácido acrílico, ácido algínico, ácidos poliacrílicos ou seus sais e seus derivados. Além disso, o ligante pode ser adicionado ou presente na dispersão ou na forma de látex. Por exemplo, o ligante polimérico pode ser 25 um látex dos copolímeros de acrilato ou metacrilato ou pode ser um poliuretano que se pode dispersar em água.

Vários aditivos para controlar ou regular o pH da composição de tinta para impressora a jato de tinta da presente invenção podem ser usados. Exemplos de reguladores 30 de pH adequados incluem várias aminas tais como

dietanolamina e trietanolamina, assim como vários reagentes de hidróxido. Um reagente de hidróxido é qualquer reagente que compreende um íon  $\text{OH}^-$ , tal como um sal com um contra-íon de hidróxido. Exemplos incluem hidróxido de sódio, 5 hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de amônio e hidróxido e tetrametilamônio. Outros sais de hidróxido, assim como misturas dos reagentes de hidróxido também podem ser usados. Além disso, outros reagentes alcalinos podem também ser usados os quais geram íons  $\text{OH}^-$  10 em meio aquoso. Exemplos incluem carbonatos tais como carbonato de sódio, bicarbonatos tais como bicarbonato de sódio e alcóxidos, tais como metóxido de sódio e etóxido de sódio. Tampões também podem ser adicionados.

Adicionalmente, a composição de tinta para impressora 15 a jato de tinta da presente invenção pode ainda incorporar corantes para modificar o equilíbrio de cor e ajustar a densidade ótica. Tais corantes incluem corantes alimentícios, corantes FD&C, corantes ácidos, corantes diretos, corantes reativos, derivados dos ácidos 20 ftalocianinossulfônicos, incluindo derivados de ftalocianina de cobre, sais de sódio, sais de amônio, sais de potássio, sais de lítio e semelhantes.

A composição de tinta para impressora a jato de tinta pode ser purificada e/ou classificada usando métodos tais 25 como aqueles descritos acima para os pigmentos modificados da presente invenção. Uma etapa de troca do contra-íon opcional pode também ser usada. Deste modo, impurezas indesejáveis ou partículas grandes indesejáveis podem ser removidas para produzir uma tinta com boas propriedades 30 globais.

Apresente invenção será adicionalmente esclarecida pelos seguintes exemplos, os quais são tencionados a possuírem somente natureza exemplar.

#### EXEMPLOS

##### 5      Exemplos 1 a 9

Para cada um desses exemplos, um pigmento de negro de fumo modificado foi preparado usando negro de fumo Black Pearls® 700 (disponível de Cabot Corporation) e ou Joncryl® 67 ou Joncryl® 683 (ambos polímero acrílicos disponíveis da  
10 BASF). Os pigmentos modificados foram preparados usando um dos seguintes métodos gerais:

##### **Método A**

Para este método, uma mistura do pigmento em um fundido do polímero com N-metilpirrolidona (NMP) como um  
15 plastificante foi preparada em um misturador Brabender (proporção de 5 gramas de polímero para 1 grama de pigmento, NMP em uma quantidade de 0,0 para 0,2 gramas por grama de polímero). A isto foi adicionado 4-aminobenzilamina (4-ABA) como o agente de ligação em uma  
20 quantidade de 0,4 mmols por grama de pigmento. Além disso, nitrito de sódio foi adicionado como um agente ativador, como uma solução 20% em água em uma quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de ABA. Opcionalmente, ácido metilsulfônico como uma solução 50% aquosa foi também adicionado em uma  
25 quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de ABA. A combinação resultante foi a seguir aquecida até uma temperatura de 60 °C a 100 °C por um período de 30 minutos durante a mistura em uma taxa de 5 a 60 rpm. Quando um ácido foi usado, hidróxido de sódio foi a seguir adicionado em uma  
30 quantidade de 0,5 a 1,0 mol/mol de ácido metilsulfônico. A

combinação foi ainda aquecida até uma temperatura de 140 °C a 175 °C por um período de 30 a 105 minutos durante a mistura a uma taxa entre 30 e 60 rpm.

Embora não desejamos nos prender à teoria, acredita-se que, sob as primeiras condições de aquecimento, o primeiro grupo reativo do agente de ligação reage com o pigmento através de uma reação de diazônio e, sob as segundas condições de aquecimento, o segundo grupo reativo do agente de ligação reage com o polímero, formando deste modo um pigmento modificado compreendendo um pigmento com um grupo polimérico ligado.

#### Método B

Para este método, o pigmento e uma pasta aquosa do polímero foram misturados em um misturador Brabender (proporção e 5 gramas de polímero por grama de pigmento, água em uma quantidade de 1,7 a 3,2 gramas/grama de pigmento). A isto foi adicionada 4-aminobenzilamina (4-ABA) como o agente de ligação em uma quantidade de 0,4 mmols por grama de pigmento. Além disso, nitrito de sódio foi adicionado como um agente ativador, como uma solução 20% em água em uma quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de ABA. Opcionalmente, ácido metilsulfônico como uma solução 50% aquosa foi também adicionado em uma quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de ABA. A combinação resultante foi a seguir aquecida até uma temperatura de 60 °C a 100 °C por um período de 30 minutos durante a mistura em uma taxa de 5 a 60 rpm. Quando um ácido foi usado, hidróxido de sódio foi a seguir adicionado em uma quantidade de 0,5 a 1,0 mol/mol de ácido metilsulfônico. A combinação foi ainda aquecida até uma temperatura entre 140 °C e 175 °C por um período de 30

a 105 minutos durante a mistura a uma taxa entre 30 e 60 rpm.

Embora não desejamos nos prender à teoria, acredita-se que, sob as primeiras condições de aquecimento, o primeiro grupo reativo do agente de ligação reage com o pigmento através de uma reação de diazônio e, sob as segundas condições de aquecimento, o segundo grupo reativo do agente de ligação reage com o polímero, formando deste modo um pigmento modificado compreendendo um pigmento com um grupo polimérico ligado.

#### Método C

Para este método, o polímero foi modificado com p-fenilenodiamina (PDA) pela dissolução de 225 g do polímero em THF (400 mL) em i, frasco de fundo redondo com 3 gargalos de 1 litro sob atmosfera de nitrogênio. PDA (7,2 g) foi então adicionado, e a solução foi aquecida até 60 °C. Uma solução de dicicloexilcarbodiimida (DCC) (preparada pela dissolução de DCC (13,8 g) em THF (100 mL)) foi a seguir adicionada em pequenas porções. A solução gradualmente se tornou turva. A mistura reacional foi agitada por 2 horas a 60 °C. A seguir, o aquecimento foi interrompido e o frasco foi esfriado em banho de gelo até abaixo de 5 °C. A uréia precipitada foi removida por filtração, e o filtrado orgânico foi diluído até um volume total de 900 mL com THF. A solução de THF foi colocada em um funil de separação e gotejada em 4500 mL de água sendo agitada vigorosamente com um agitador suspenso mecânico. O polímero precipitado resultante foi coletado por filtração e lavado três vezes com água. O precipitado lavado foi seco sob vácuo em temperatura ambiente por 48 horas. A



quantidade de amina calculada para o polímero resultante (assumindo 100% de reação) foi de 15 mg de KOH/g.

O pigmento foi combinado com esse polímero aminofuncionalizado como um fundido com N-metilpirrolidona (NMP) como um plastificante em um misturador Brabender (proporção de 5 gramas de polímero por grama de pigmento, NMP em uma quantidade de 0,04 a 0,22 gramas por grama de polímero). Depois da mistura, o fundido foi esfriado, e nitrito de sódio foi adicionado ao fundido esfriado, seja como uma solução 20% em água ou como uma pasta 20% em NMP, em uma quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de grupos amino do polímero modificado. Opcionalmente, ácido metilsulfônico como solução 50% aquosa foi adicionado em uma quantidade de 1,0 a 2,0 mols/mol de grupos amino do polímero modificado. A combinação resultante foi a seguir misturada em uma temperatura de 60 °C a 100 °C por um período de 30 minutos em uma taxa de 5 a 60 rpm (a qual controla o aumento da temperatura durante a mistura).

Embora não desejamos nos prender à teoria, acredita-se que, sob essas condições de aquecimento, o grupo aminofuncional do polímero reage com o pigmento através de uma reação de diazônio, formando deste modo um pigmento modificado compreendendo um pigmento com um grupo polimérico ligado.

Os produtos resultantes puderam ser usados conforme preparados. Entretanto para os exemplos a seguir, os pigmentos modificado foram adicionalmente purificados por moagem do produto bruto em um pó usando um misturador e a seguir dispersando o pó em NaOH 0,1 M com 15% de sólidos pela agitação em um misturador Silverson por 90 minutos. O

pH da dispersão foi medido e, caso necessário, NaOH 0,1 M adicional foi acrescido para elevar o pH até mais do que 12. A dispersão foi então trocada de meio usando uma membrana Spectrum (0,05  $\mu\text{m}$ ) com 10 volumes de NaOH 0,1 M e  
5 foi a seguir adicionalmente mudada de meio com água deionizada até a condutividade do permeado ficar abaixo de 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A dispersão resultante do pigmento modificado foi a seguir concentrada até 10% de sólidos para produzir a dispersão final. AS propriedades dos pigmentos modificados  
10 estão mostradas na Tabela 1 abaixo.

#### Exemplo 1

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método A. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de NMP foi de 0,1 grama por grama de polímero e a  
15 quantidade de nitrito de sódio foi de 2,0 mols por mol de ABA. Ácido metilsulfônico não foi adicionado. A combinação resultante foi aquecida até 78 °C por 30 minutos a 10 rpm e adicionalmente aquecida a 140 °C por 30 minutos a 30 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito  
20 acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 10,6% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 2

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado  
25 usando o Método A. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de NMP foi de 0,05 grama por grama de polímero e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Ácido metilsulfônico foi adicionado em uma quantidade de 2,0 mols por mol de ABA. A combinação resultante foi  
30 aquecida até 91 °C por 30 minutos a 15 rpm, neutralizada

com hidróxido de sódio em uma quantidade de 1,0 mol por mol de ácido metilsulfônico e adicionalmente aquecida a 175 °C por 105 minutos a 60 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 10,4% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 3

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de água foi de 3,1 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 65 °C por 30 minutos a 60 rpm e a seguir adicionalmente aquecida, sem adição de hidróxido de sódio para neutralizar o ácido, até 170 °C por 50 minutos a 60 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 11,0% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 4

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de água foi de 2,5 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 65 °C por 30 minutos a 50 rpm, neutralizada com 1,0 mol de hidróxido de sódio por mol de ácido metilsulfônico e, a seguir, adicionalmente

aquecida até 175 °C por 80 minutos a 30-50 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 25,7% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 5

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de água foi de 2,6 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 65 °C por 30 minutos a 60 rpm e a seguir adicionalmente aquecida, sem a adição de hidróxido de sódio para neutralizar o ácido, até 163 °C por 80 minutos a 30-60 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 20,8% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 6

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. O polímero foi Joncryl 683, a quantidade de água foi de 2,4 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 67 °C por 30 minutos, neutralizada com 1,0 mol de hidróxido de sódio por mol de ácido metilsulfônico e, a seguir, adicionalmente aquecida até 168 °C por 85 minutos a 25 - 60 rpm. O produto

foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, exceto que depois da troca do meio com a membrana Spectrum, a dispersão foi trocada de meio novamente com uma membrana AGTech (0,1  $\mu$ m) com 6 volumes de uma solução de NaOH 0,1 M, e adicionalmente trocada de meio com água deionizada até a condutividade do permeado ficar abaixo de 250  $\mu$ S/cm. Isto resultou em uma dispersão de um pigmento modificado com 28,2% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### 10      Exemplo 7

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método C. O polímero modificado com PDA foi Joncryl 683, e a quantidade de NMP usada para preparar o fundido do polímero foi de 0,22 gramas por grama de polímero modificado. Depois da mistura, o fundido foi esfriado até menos de 100 °C, e nitrito de sódio foi adicionado como uma pasta em NMP em uma quantidade de 1,0 mol por mol de grupos amina do polímero modificado. A combinação resultante foi então aquecida a 97 °C por 30 minutos a 15 - 40 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 11,8% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 8

25      O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método C. O polímero modificado com PDA foi Joncryl 683, e a quantidade de NMP usada para preparar o fundido do polímero foi de 0,09 gramas por grama de polímero modificado. Depois da mistura, o fundido foi esfriado até menos de 100 °C, e nitrito de sódio foi

adicionado como uma solução em água em uma quantidade de 1,0 mol por mol de grupos amino do polímero modificado. A combinação resultante foi então aquecida a 95 °C por 30 minutos a 7 rpm. O produto foi adicionalmente purificado  
5 conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 24,9% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo 9

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado  
10 usando o Método C. O polímero modificado com PDA foi Joncryl 683, e a quantidade de NMP usada para preparar o fundido do polímero foi de 0,11 gramas por grama de polímero modificado. Depois da mistura, o fundido foi esfriado até menos de 100 °C, e nitrito de sódio como uma  
15 solução em água, e ácido metilsulfônico foram adicionados em quantidades de 1,0 mol por mol de grupos amino do polímero modificado. A combinação resultante foi então aquecida a 95 °C por 30 minutos a 10 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima,  
20 resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 30,7% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo Comparativo 1

Um pigmento comparativo foi preparado pelo aquecimento  
25 de Joncryl 683 até formar uma massa fundida em um misturador Brabender. A isto foi adicionado negro e carbono Black Pearls® 700 e a combinação resultante foi então aquecida até uma temperatura de 140 °C por um período de 30 minutos durante a mistura em uma taxa de 30 a 60 RPM. O  
30 produto foi adicionalmente purificado conforme descrito

acima, resultando em uma dispersão de um pigmento comparativo com 4,6% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

#### Exemplo Comparativo 2

5 Um pigmento comparativo foi preparado usando o procedimento descrito no Exemplo Comparativo 2, com exceção de que um polímero modificado com p-fenilenodiamina, preparado conforme descrito no Método C, foi usado. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito  
10 acima, resultando em uma dispersão de um pigmento comparativo com 8,3% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de extração/TGA.

**Tabela 1**

N° do Exemplo	Método	Polímero	% de Polímero Ligado
1	A	J683	10,6
2	A	J683	10,4
3	B	J683	11,
4	B	J683	25,7
5	B	J67	20,8
6	B	J67	28,1
7	C	PDA-J683	11,8
8	C	PDA-J683	24,9
9	C	PDA-J683	30,7
Ex. Comp. 1	-	J683	4,6
Ex. Comp. 2	-	PDA-J683	8,3

Conforme os dados na Tabela 1 mostram, os pigmentos  
15 modificados compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico podem ser preparados usando modalidades do método da presente invenção, e esses

pigmentos modificados têm níveis mais altos de ligação de polímero do que os pigmentos preparados usando os métodos comparativos (o pigmento do Exemplo Comparativo 1 foi preparado usando um método semelhante ao Método A ou ao  
5 Método B, porém sem agente de ligação, e o modificado do Exemplo Comparativo 2 foi preparado usando um método semelhante ao Método C, porém sem agente ativador). Particularmente, os pigmentos modificados dos Exemplos 3 a 6, os quais foram preparados usando o Método B e um  
10 solvente aquoso com a adição de um ácido (metil)sulfônico e, opcionalmente, a adição e uma base (NaOH) foram verificados como apresentando uma ligação polimérica muito elevada, alguns excedendo 20%. Quando um polímero modificado foi usado, como nos Exemplos 7 a 9, os níveis de  
15 ligação de polímero excedendo 30% puderam ser atingidos com a adição de ácido em um solvente que inclui pelo menos parcialmente água.

#### Exemplos 10 a 15

Para cada um desses exemplos, um pigmento magenta  
20 modificado foi preparado usando Magenta 122 SUNFAST® (um pigmento magenta de quinacridona disponível de Sun Chemical Corporation), na forma de uma massa prensada (aproximadamente 35% de sólidos) e Joncryl® 683 (um polímero acrílico disponível da BASF). Os pigmentos  
25 modificados foram preparados usando um dos vários métodos descritos acima. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 abaixo.

#### Exemplo 10

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado  
30 usando o Método A. A quantidade de NMP foi de 0,06 grama



por grama de polímero e a quantidade de nitrito de sódio foi de 2,0 mols por mol de ABA. Ácido metilsulfônico não foi adicionado. A combinação resultante foi aquecida até 86 °C por 30 minutos a 20 rpm e adicionalmente aquecida a 165 °C por 85 minutos a 60 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 3,7% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo 11

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método A. A quantidade de NMP foi de 0,06 grama por grama de polímero e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mols por mol de ABA. Ácido metilsulfônico foi adicionado em uma quantidade de 2,0 mols por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 92 °C por 30 minutos a 20 rpm, neutralizada com 1,0 mol de hidróxido de sódio por mol de ácido metilsulfônico e adicionalmente aquecida a 165 °C por 105 minutos a 50 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 2,4% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo 12

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. A quantidade de água foi de 3,1 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 65

°C por 30 minutos a 50 rpm e a seguir adicionalmente aquecida, sem adição de hidróxido de sódio para neutralizar o ácido, até 160 °C por 40 minutos a 40 - 50 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 9,1% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo 13

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método B. A quantidade de água foi de 2,0 gramas por grama de pigmento para formar uma pasta, e a quantidade de nitrito de sódio foi de 1,0 mol por mol de ABA. Além disso, 2,0 mols de ácido metilsulfônico foram adicionados por mol de ABA. A combinação resultante foi aquecida até 66 °C por 30 minutos a 60 rpm, neutralizada com 1,0 mol de hidróxido de sódio por mol de ácido metilsulfônico e a seguir adicionalmente aquecida até 175 °C por 150 minutos a 30 - 60 rpm. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado que foi considerado como tendo 25,0% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo 14

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método C. O polímero modificado com PDA foi Joncryl 683, e a quantidade de NMP usada para preparar o fundido do polímero foi de 0,07 gramas por grama de polímero modificado. Depois da mistura, o fundido foi esfriado até 98 °C, e nitrito de sódio foi adicionado como uma solução 20% em água em uma quantidade de 1,0 mol por

mol de grupos amino do polímero modificado. A combinação resultante foi então misturada a 98 °C por 30 minutos a 10 - 25 rpm, durante o que a temperatura foi elevada para 121 °C. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 17,2% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo 15

O pigmento modificado desse exemplo foi preparado usando o Método C. O polímero modificado com PDA foi Joncryl 683, e a quantidade de NMP usada para preparar o fundido do polímero foi de 0,1 gramas por grama de polímero modificado. Depois da mistura, o fundido foi esfriado até 94 °C, e nitrito de sódio, como uma solução 20% em água, e ácido metilsulfônico foram adicionados ao fundido em quantidades de 1,0 mol por mol de grupos amino do polímero modificado. A combinação resultante foi então misturada a 94 °C por 30 minutos a 15 - 20 rpm, durante o que a temperatura foi elevada para 113 °C. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento modificado com 17,7% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

#### Exemplo Comparativo 3

Um pigmento comparativo foi preparado pelo aquecimento de Joncryl 683 até formar uma massa fundida em um misturador Brabender. A isto foi adicionada uma massa prensada de Magenta 122 SUNFAST® (proporção em peso de 5:1 de polímero em relação ao pigmento), e a combinação resultante foi então aquecida até uma temperatura de 140 °C

por um período de 30 minutos durante a mistura em uma taxa de 30 a 60 RPM, durante o que se verificou que a temperatura aumentou para 170 °C. O produto foi adicionalmente purificado conforme descrito acima, resultando em uma dispersão de um pigmento comparativo com 0% de polímero ligado, conforme determinado pelo método de análise espectral UV/Vis.

Tabela 2

N° do Exemplo	Método	Polímero	% de Polímero ligado
10	A	J683	3,7
11	A	J683	2,4
12	B	J683	9,1
13	B	J683	25,0
14	C	PDA-J683	17,2
15	C	PDA-J683	17,7
Ex. Comp. 3	-	J683	0

Conforme os dados na Tabela 2 mostram, os pigmentos modificados compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico podem ser preparados usando modalidades do método da presente invenção, e esses pigmentos modificados têm níveis mais altos de ligação de polímero do que os pigmentos preparados usando um método comparativo (o pigmento do Exemplo Comparativo 3 foi preparado usando um método semelhante ao Método A ou ao Método B, porém sem agente de ligação). Particularmente, o pigmento modificado do Exemplo 13, o qual foi preparado usando o Método B e um solvente aquoso com a adição de um ácido (metil)sulfônico e neutralização com uma base (NaOH) foi considerado como tendo uma ligação de polímero muito elevada (25,0%). Quando um polímero modificado é usado,

como nos Exemplos 14 - 15, a ligação polimérica excedendo 17% pode ser alcançada.

#### Exemplo Comparativo 4

Um pigmento de negro de fumo modificado comparativo  
5 compreendendo negro de fumo tendo ligado a si um grupo  
polimérico foi preparado da forma que se segue. Negro de  
fumo Black Pearls® 700 (disponível de Cabot Corporation),  
4-aminofenil-2-sulfatoetilsulfona (APSES, 0,5 mmols/g de  
pigmento) e água DI (1,5 g/g de pigmento) foram misturados  
10 em um misturador Littleford-Day 1200. A isto, nitrito de  
sódio (1 mol/mol de APSES) foi adicionado como uma solução  
20% durante 30 minutos durante a mistura a 40 °C. Uma  
quantidade adicional de água DI (1 g/g de pigmento) foi  
então adicionada, e esta foi a seguir misturada por 30  
15 minutos a 40 °C, resultando na formação de um pigmento de  
negro e carbono tendo ligado um grupo fenil-2-  
(sulfatoetilsulfona). Uma quantidade extra de água DI foi  
adicionada (3,3 g/g de pigmento) e a dispersão resultante  
foi então purificada por centrifugação, seguido pela troca  
20 do meio usando água DI (5 volumes).

Essa dispersão (17% de sólidos) foi então combinada em  
um reator de tanque de agitação com pentaetilenexamina  
(PEHA, (1,25 mmol/g de pigmento), água DI (suficiente para  
compor uma dispersão de sólidos de 18%) e uma solução de  
25 NaOH aquosa 10% (para aumentar o pH > 12) e misturada por  
180 minuto em temperatura ambiente, formando um negro de  
fumo modificado com grupos amino ligados. A isto foi então  
adicionado HCl concentrado para reduzir o pH até 3, e a  
dispersão resultante de negro de fumo com grupos amino  
30 ligados foi trocada de filtro até uma condutividade < do

que 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e uma concentração de sólidos final de 15%.

Essa dispersão foi então misturada com Joncryl 683 (1 g/g de pigmento) como uma solução 15% em peso de água contendo uma quantidade equimolar de hidróxido de amônio com base na quantidade de ácido polimérico por pelo menos 2 horas em temperatura ambiente. A mistura resultante foi atomizada e o produto foi curado em forno a 160 °C por 18 horas, formando um negro de fumo modificado comparativo compreendendo negro de fumo ligado a grupos poliméricos. Este foi a seguir combinado com água DI e solução de NaOH aquosa para compor uma dispersão de 21% de sólidos em pH > 12 e foi misturada por 180 minutos a 50 °C. Finalmente, água DI suficiente foi adicionada para compor uma dispersão de sólidos de 16% em peso do negro de fumo modificado comparativo. Este foi purificado conforme descrito acima por troca de meio.

#### Exemplo 16

O tamanho de partícula e a contagem de partículas grandes (LPC) das dispersões dos pigmentos modificado do Exemplo 3, do Exemplo 4 e do Exemplo 6 foram determinados. O tamanho de partícula médio foi medido usando um Microtrac UPA 150, e a contagem de partículas grandes (quantidade de partículas com um tamanho maior do que 500 nm em uma amostra de 1 mL com 15% de sólidos) foi medida usando um dimensionador de partículas ótico Accusizer 780 (disponível de PSS NICOMP). Os resultado estão mostrados na Tabela 3 abaixo.

**Tabela 3**

<b>N° do Exemplo</b>	<b>Tamanho de Partícula Médio (nm)</b>	<b>Contagem de Partículas Grandes</b>
----------------------	--	---------------------------------------

3	118	$1,0 \times 10^9$
4	144	$4,9 \times 10^8$
6	116	$9,3 \times 10^8$

Conforme os resultados na Tabela 3 mostram, os pigmentos modificados preparados usando uma modalidade do método da presente invenção têm um tamanho de partícula médio menor do que 150 nm. Além disso, essas dispersões foram consideradas como tendo uma contagem de partículas grandes muito baixa ( $10^9$  ou menos). Por comparação, o tamanho de partícula médio da dispersão do Exemplo Comparativo 4 foi considerada como sendo 316 nm e o valor LPC foi maior do que  $10^{10}$ . Deste modo, o pigmento modificado da presente invenção forma dispersões com um tamanho de partícula médio menor e com LPC menor do que um pigmento modificado com o mesmo grupo polimérico ligado, porém preparado usando um método comparativo. Pode-se esperar com base no tamanho de partícula pequeno e no baixo valor LPC, fornecer mais estabilidade e confiabilidade de dispersão quando estes são usados em uma aplicação de impressão de tinta para impressora a jato de tinta. Deste modo, pode-se esperar que os pigmentos modificados preparados usando os métodos da presente invenção possam ser usados em composições de tinta para impressora a jato de tinta e que isso possa resultar em uma melhoria no desempenho da impressão.

A descrição precedente das modalidades preferidas da presente invenção foi apresentada para fins de ilustração e descrição. Não é tencionado que ela seja exaustiva ou limitadora da invenção na forma precisa revelada. Modificações e variações são possíveis à luz dos

ensinamentos acima, ou podem ser obtidas a partir da prática da invenção. As modalidades foram escolhidas e descritas para explicar os princípios da invenção e sua aplicação prática para permitir que uma pessoa versada na técnica utilize a invenção em várias modalidades e com várias modificações conforme seja adequado para o uso particular contemplado. É tencionado que o escopo da invenção seja definido pelas reivindicações a ela anexadas, e suas equivalentes.



### REIVINDICAÇÕES

1. Método de formação de um pigmento modificado, compreendendo um pigmento tendo ligado a ele pelo menos um grupo polimérico, o método sendo caracterizado pelo fato de  
5 compreender as etapas de:

i) combinar, em qualquer ordem, um polímero, um pigmento, um agente de ligação e um agente ativador opcional, em que o agente de ligação compreende um primeiro grupo reativo e um segundo grupo reativo, o primeiro grupo  
10 reativo sendo capaz de reagir com o pigmento e o segundo grupo reativo sendo capaz de reagir como polímero, e

ii) reagir o agente de ligação com o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado.

2. Método, de acordo com a Reivindicação 1,  
15 caracterizado pelo fato de que o polímero tem um peso molecular médio ponderal não maior do que 50.000.

3. Método, de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o peso molecular médio ponderal é de pelo menos 1.000.

20 4. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero compreende um grupo funcional ácido.

5. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero tem um número de  
25 ácido de pelo menos cerca de 50.

6. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é formado a partir de um monômero acrílico.

7. Método, de acordo com a Reivindicação 1,  
30 caracterizado pelo fato de que o polímero é um

polianidrido.

8. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pigmento compreende um pigmento azul, um pigmento preto, um pigmento marrom, um pigmento ciano, um pigmento verde, um pigmento branco, um pigmento violeta, um pigmento magenta, um pigmento vermelho, um pigmento laranja, um pigmento amarelo ou misturas dos mesmos.

9. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pigmento é negro de fumo.

10. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro grupo reativo compreende um grupo anilina.

11. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo grupo reativo compreende um grupo funcional nucleofílico.

12. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o segundo grupo reativo compreende um grupo funcional eletrofílico.

13. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa i), o polímero e o pigmento são combinados para formar uma mistura e o agente de ligação é adicionado à mistura.

14. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa i), o polímero, o pigmento e um solvente são combinados, em qualquer ordem, para formar uma mistura e o agente de ligação é adicionado à mistura.

15. Método, de acordo com a Reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de

evaporação do solvente.

16. Método, de acordo com a Reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o solvente é um solvente prótico.

5 17. Método, de acordo com a Reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o solvente é água.

18. Método, de acordo com a Reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o método ainda compreende a etapa de ativação da mistura antes da etapa ii).

10 19. Método, de acordo com a Reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a mistura é ativada pela adição de um agente ativador.

20. Método, de acordo com a Reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o agente ativador compreende  
15 um nitrito.

21. Método, de acordo com a Reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a mistura é ativada pela adição de um ácido à mistura.

22. Método, de acordo com a Reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a mistura é ativada por  
20 aquecimento da mistura.

23. Método, de acordo com a Reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a mistura é ativada sob condições de mistura de alta intensidade.

24. Método, de acordo com a Reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o método ainda compreende a etapa de ativar a mistura antes da etapa ii) pelo aquecimento da mistura até uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do solvente.

25. Método, de acordo com a Reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que, na etapa i), o polímero é fundido para formar um fundido polimérico e o pigmento e o agente de ligação, em qualquer ordem, são adicionados ao fundido polimérico.

5           26. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero e o pigmento são combinados em uma proporção de pelo menos cerca de 1,0 parte de polímero para cerca de 1,0 parte de pigmento.

10           27. Método, de acordo com a Reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o polímero e o pigmento são combinados em uma proporção não maior do que cerca de 6,5 partes de polímero para 1,0 parte de pigmento.

15           28. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de ligação é combinado em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,2 mmols de agente de ligação por grama de pigmento.

20           29. Método, de acordo com a Reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o agente de ligação é combinado em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,35 mmols de agente de ligação por grama de pigmento.

          30. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa ii), o agente de ligação reage com o polímero e o pigmento sob condições de mistura de alta intensidade.

25           31. Método, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa ii), o agente de ligação é reagido com o polímero e o pigmento com aquecimento.

30           32. Método de formação de um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado a ele pelo menos um

grupo polimérico, o método caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

i) formação de um fundido polimérico compreendendo um polímero e um plastificante opcional;

5 ii) combinação, em qualquer ordem, de um pigmento, um agente de ativação opcional e o fundido polimérico sob condições de mistura de alta intensidade; e

iii) reação do polímero e do pigmento para formar o pigmento modificado,

10 em que o polímero compreende pelo menos um grupo reativo capaz de reagir com o pigmento.

33. Método, de acordo com a Reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a etapa de ativar o fundido polimérico antes da etapa iii).

15 34. Método, de acordo com a Reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o polímero é um polímero aminofuncionalizado.

35. Método, de acordo com a Reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o polímero  
20 aminofuncionalizado tem uma quantidade de amina de 5 até cerca de 30 mg de KOH/g.

36. Método, de acordo com a Reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o fundido polimérico  
compreende um plastificante, o plastificante está presente  
25 em uma faixa entre cerca de 0,1% e cerca de 20,0% com base no peso do polímero.

37. Pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico, em  
caracterizado pelo fato de que o pigmento modificado tem um  
30 nível de ligação polimérica de pelo menos cerca de 20% e um

tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 150 nm.

38. Pigmento modificado, de acordo com a Reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o pigmento modificado tem uma contagem de partículas grandes não maior do que cerca de  $5,0 \times 10^8$ .

39. Pigmento modificado caracterizado pelo fato de compreender um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico, em que o pigmento modificado tem um tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 150 nm e uma contagem de partículas grandes não maior do que cerca de  $5,0 \times 10^8$ .

40. Composição de tinta para impressora a jato de tinta, caracterizada pelo fato de compreender: a) um veículo líquido e b) um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado pelo menos um grupo polimérico, em que o pigmento modificado tem um nível de ligação polimérica de pelo menos cerca de 20% e um tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 150 nm.

41. Composição de tinta para impressora a jato de tinta, de acordo com a Reivindicação 40, caracterizada pelo fato de que o pigmento modificado tem uma contagem de tamanho de partícula não maior do que cerca de  $5,0 \times 10^8$ .

42. Composição de tinta para impressora a jato de tinta, caracterizada pelo fato de compreender a) um veículo líquido e b) um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado a ele pelo menos um grupo polimérico, em que o pigmento modificado tem um tamanho de partícula médio não maior do que cerca de 150 nm e uma contagem de partículas grandes não maior do que cerca de  $5,0 \times 10^8$ .

RESUMO**PROCESSO PARA FORMAR PIGMENTOS MODIFICADOS**

É descrito um método de formação de um pigmento modificado compreendendo um pigmento tendo ligado a si pelo menos um grupo polimérico. Em uma modalidade, um polímero, um pigmento, um agente de ligação e um agente ativador opcional são combinados, e o agente de ligação é reagido com o polímero e o pigmento para formar o pigmento modificado. Em outra modalidade, um polímero fundido é formado compreendendo um polímero e um plastificante opcional, e o fundido polimérico, um pigmento e um agente ativador opcional são combinados, em qualquer ordem, sob condições de mistura de alta intensidade. São também revelados pigmentos modificados com propriedades específicas e composições de tinta para impressora a jato de tinta compreendendo estes.