



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

(21) **PI0806188-2 A2**

(22) Data de Depósito: 23/01/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 11/10

(54) Título: **FLUIDO JATEÁVEL DE TINTA, TINTA PARA JATO DE TINTA, MÉTODO PARA IMPRIMIR UMA IMAGEM DURÁVEL E POLIURETANO MODIFICADO COM FLUORO-DIOL**

(30) Prioridade Unionista: 25/01/2007 US 11/698,492

(73) Titular(es): HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, LP.

(72) Inventor(es): KAI-KONG IU

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2008051761 de 23/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/091924 de 31/07/2008

(57) Resumo: FLUIDO JATEÁVEL DE TINTA, TINTA PARA JATO DE TINTA, MÉTODO PARA IMPRIMIR UMA IMAGEM DURÁVEL E POLIURETANO MODIFICADO COM FLUORO-DIOL. A presente invenção é projetada no sentido de tintas para jato de tinta, composições de revestimento, métodos para imprimir imagens duráveis e poliuretanos modificados com fluoro-diols. A tinta para jato de tinta pode compreender um veículo líquido, um corante, e um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diols tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.



"FLUIDO JATEÁVEL DE TINTA, TINTA PARA JATO DE TINTA, MÉTODO PARA IMPRIMIR UMA IMAGEM DURÁVEL E POLIURETANO MODIFICADO COM FLUORO-DIOL".

Antecedentes da invenção

- 5 À medida que o campo da impressão a jato de tinta se desenvolve, melhorias nas características da impressão tais como acuidade da borda, densidade ótica, aderência ao substrato, tempo seco, durabilidade, resistência à água, etc., continuam a ser exploradas. Ao mesmo tempo,
- 10 enquanto tentando melhorar nestas características, os fluidos do sistema de jato de tinta também devem prover estabilidade de armazenagem a longo prazo e confiabilidade a longo prazo sem significativa corrosão do equipamento ou entupimento de bico. Devido a todos
- 15 estes objetivos serem difíceis de alcançar, as tintas comerciais para uso em impressoras a jato de tinta frequentemente representam um compromisso em uma tentativa de conseguir pelo menos uma resposta adequada ao atender os objetivos listados acima.
- 20 Várias substâncias têm sido usadas para formular tintas de jato de tinta e outras soluções de gravação em uma tentativa para atender os objetivos acima e outros. Algumas destas substâncias que têm sido incluídas são pigmentos e/ou tinturas para fornecer cor à imagem, água
- 25 e/ou solventes orgânicos solúveis ou miscíveis em água para prover uma composição líquida que funcione corretamente dentro de equipamentos de jato de tinta, tensoativos de vários caracteres iônicos para prover tensão superficial reduzida em várias interfaces
- 30 líquidas, dispersantes para intensificar as características de solubilidade ou dispersão, e vários outros modificadores de características da solução tais como modificadores de viscosidade, ajustadores de pH, antissépticos, antioxidantes, agentes quelantes,
- 35 biocidas, ou similares. Estes aditivos podem ser usados para conseguir certas metas de impressão tais como aquelas relacionadas com fluxo de tinta, tensão

superficial, resistência a riscos, etc. Entretanto, alguns aditivos, apesar deles poderem funcionar bem em certas formulações de tinta, podem provocar a bioacumulação de materiais perigosos para peixes e mamíferos, e portanto, não são particularmente ambientalmente amigáveis.

Descrição detalhada da(s) configuração(ões) preferida(s)

Em reconhecimento ao estado corrente da técnica, seria desejável prover novos ligantes, revestimentos, tintas para jato de tinta, e métodos para imprimir imagens duráveis com fluxo e nivelamento melhorados, desaeração, redução da tensão superficial, resistência a riscos melhorada, e/ou melhorada amizade ambiental.

Antes que a presente invenção seja divulgada e descrita, deve ser entendido que esta invenção não está limitada às particulares etapas de processo e materiais divulgados aqui porque tais etapas de processo e materiais podem variar um pouco. Também deve ser entendido que a terminologia usada aqui é usada com o propósito de descrever particulares configurações somente. Os termos não são intencionados a serem limitantes porque o escopo da presente invenção é intencionado a ser limitado somente pelas reivindicações anexas e equivalentes das mesmas.

As formas singulares "um", "uma", e, "o", "a" incluem os referentes plurais a menos que esteja claro que o contexto é de outra forma. Por exemplo, "uma tinta" inclui referência a uma ou mais de tais tintas.

Como usado aqui, "veículo líquido" é definido a incluir composições líquidas que podem ser usadas para carregar corantes para um substrato. Veículos líquidos são bem conhecidos na técnica, e uma ampla variedade de veículos de tintas podem ser usados de acordo com configurações da presente invenção. Tais veículos líquidos podem incluir uma mistura de uma variedade de diferentes agentes, incluindo sem limitações, tensoativos, solventes, cossolventes, tamponadores, biocidas, modificadores de

viscosidade, agentes sequestradores, agentes estabilizantes, e/ou água. O veículo líquido também pode carregar outros aditivos tais como particulados de látex e outros polímeros, materiais curáveis por UV, e/ou

5 plastificantes, em algumas configurações.

O termo "corante" inclui tanto tinturas quanto pigmentos. Uma "tinta" ou "tinta para jato de tinta" se refere a uma composição de solução ou dispersão que pode compreender um veículo líquido e um corante. De acordo com

10 configurações da presente invenção a tinta pode incluir um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol. Em uma outra configuração, uma tinta para jato de tinta pode não incluir o ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol, mas o ligante pode ser formulado em uma

15 dispersão ou solução que pode ser aplicada como uma sobrecamada com relação a uma tinta para jato de tinta impressa sobre um substrato de mídia. O corante pode ser uma tintura e/ou um pigmento. Pigmentos exemplares incluem aqueles de dispersões de pigmento que incluem um

20 agente dispersante separado, ou alternativamente, pigmentos autodispersados que incluem ligadas ou proximamente associadas pequenas moléculas ou dispersantes poliméricos na superfície dos pigmentos.

"Pigmento autodispersado" ou "pigmento autodispersante"

25 se refere a um pigmento fisicamente ou quimicamente ligado a um agente dispersante, tal como um dispersante de molécula pequena ou polimérico. Um pigmento autodispersado pode ser dispersado adequadamente em solução para propósitos de jateamento de tinta e

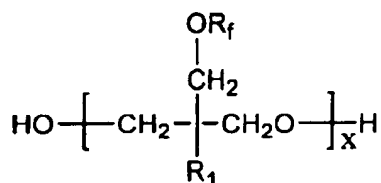
30 estabilidade de armazenagem sem o auxílio de outros agentes, apesar de que tais agentes podem opcionalmente estar presentes no veículo líquido.

O termo "poliuretano modificado com fluoro-diol" se refere a ligantes preparados e/ou como descritos de

35 acordo com configurações da presente invenção. É notado que poliuretano é tipicamente sintetizado a partir da reação de isocianato e poliol. Ao invés de somente usar

poliol de hidrocarboneto, fluoro-dióis ambientalmente amigáveis podem ser usados ao invés de ou junto com os polióis de hidrocarbonetos. Fluoro-dióis exemplares que podem ser usados incluem aqueles disponíveis sob a marca comercial PolyFox de Omnova, p.ex., PF-636, PF-6320, PF-656, PF-6520, etc. Estes fluoro-dióis utilizam uma química de cadeia de carbono fluorada mais curta que não tem a desvantagem ambiental de sistemas baseados em fluorotensoativos C8 (ou superiores) convencionais.

10 Materiais fluoro-dióis tipicamente têm uma cadeia lateral de carbono que tem menos que 8 carbonos de comprimento, mas tem tipicamente menos que 4 ou 5 carbonos de comprimento. A estrutura genérica de certos fluoro-dióis que podem ser usados na produção de ligantes de poliuretano modificados com fluoro-diol de acordo com configurações da presente invenção é mostrada na fórmula 1, como segue:



Fórmula 1

Na fórmula 1, x pode ser de 3 a 50, e R_f pode ser um grupo alquila fluorado (incluindo parcialmente ou completamente) com uma estrutura molecular geral de -C_nF_YH_Z, onde n é de 1 a 7, Y é de 1 a 15, e Z é de 0 a 15, com a ressalva que Y + Z seja pelo menos 3. Em uma configuração, se R_f for uma cadeia alquila fluorada reta, então Y + Z = 2n + 1. Apesar de não limitante, haverá tipicamente não mais que cerca de 15 substituições fluoro em cada grupo R_f, e frequentemente, não mais que 7, 5, ou ainda não mais que 3 substituições fluoro em algumas configurações. Exemplos de grupos R_f que podem estar presentes incluem CF₃, CH₂CF₃, ou CH₂CF₂CF₃.

30 Adicionalmente, é notado que R₁ pode ser -H, -CH₃ ou um outro alquila inferior (p.ex., C₂-C₇), ou arila. O ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol pode

ser qualquer ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, apesar deles terem tipicamente cerca de 3.000 Mw a cerca de 30.000 Mw, ou até mesmo de cerca de 5.000 Mw a cerca de 20.000 Mw. O ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol também pode ter um valor ácido de 20 a 200, e mais tipicamente, tem de 40 a 180.

Como usado aqui, uma pluralidade de componentes podem ser apresentados em uma lista comum para conveniência. Entretanto, estas listas devem ser interpretadas, apesar de cada membro da lista estar identificado individualmente, como um membro separado e único. Assim, nenhum membro individual de tal lista deve ser interpretado como um equivalente *de facto* de qualquer outro membro da mesma lista baseado unicamente em sua apresentação em um grupo comum sem indicações ao contrário.

Concentrações, quantidades, e outros dados numéricos podem ser expressos ou apresentados aqui em um formato de faixa. Deve ser entendido que tal formato de faixa é usado meramente para conveniência e brevidade e portanto deve ser interpretado flexivelmente a incluir não somente os valores numéricos recitados explicitamente como os limites da faixa, mas também a incluir todos os valores numéricos individuais ou subfaixas abrangidos dentro daquela faixa como se cada valor numérico e subfaixa fosse explicitamente declarado. Como uma ilustração, uma faixa numérica de "cerca de 0,01 a 2,0" deve ser interpretada a incluir não somente os valores explicitamente declarados de cerca de 0,01 a cerca de 2,0, mas também incluir valores individuais e subfaixas dentro da faixa indicada. Portanto, incluídos nesta faixa numérica estão valores individuais tais como 0,5, 0,7, e 1,5, e subfaixas tais como 0,5 a 1,7, 0,7 a 1,5, e de 1,0 a 1,5, etc. Este mesmo princípio se aplica a faixas declarando somente um valor numérico. Adicionalmente, tal

interpretação deve ser aplicada independente da amplitude da faixa ou das características sendo descritas.

De acordo com isto, uma tinta para jato de tinta pode compreender um veículo líquido, um corante, e um ligante

5 de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw. Em uma configuração, cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.

10 Em uma configuração alternativa, uma composição de revestimento pode compreender um veículo líquido e um poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw. Novamente, em uma configuração, cada cadeia
15 lateral fluorada do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.

Em uma outra configuração, um método para imprimir uma imagem durável pode compreender jatear uma tinta para jato de tinta sobre um substrato de mídia para formar uma
20 imagem impressa. A tinta para jato de tinta pode compreender um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 15
25 substituições fluoro. Alternativamente ou adicionalmente, a imagem impressa pode ser sobrerrevestida com uma composição de revestimento compreendendo um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de
30 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 7 substituições fluoro.

Em uma outra configuração, um poliuretano modificado com fluoro-diol preparado usando pelo menos um fluoro-diol da fórmula 1, onde x é de 3 a 50; R_f é um grupo alquila
35 fluorado com uma estrutura molecular geral de $-C_nF_YH_Z$, onde n é de 1 a 7, Y é de 1 a 15, e Z é de 0 a 15, com a

ressalva que $Y + Z$ seja pelo menos 3; e R_1 seja $-H$, $-CH_3$, $-alquila$ ou $arila$ inferior C_2-C_7 .

Em cada uma das configurações acima, se presente, o corante pode ser um corante ou um pigmento (não modificado, moído, autodispersado, etc.). O ligante de poliuretano modificado por fluoro-diol pode ter um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, de cerca de 3.000 Mw a cerca de 30.000 Mw, ou de cerca de 5.000 Mw a cerca de 20.000 Mw.

Adicionalmente, o poliuretano modificado com fluoro-diol pode ser preparado usando pelo menos um fluoro-diol da fórmula 1 acima, onde x é de 3 a 50; R_f é um grupo alquila fluorado com uma estrutura molecular geral de $-C_nF_yH_z$, onde n é de 1 a 7, Y é de 1 a 15, e Z é de 0 a 15, com a ressalva que $Y + Z$ seja pelo menos 3; e R_1 seja $-H$, $-CH_3$, $-alquila$ ou $arila$ inferior C_2-C_7 . Exemplos mais específicos de certos grupos R_f da fórmula 1 que podem ser usados incluem grupos alquila fluorados de C_1 a C_3 , ou ainda mais especificamente, CF_3 , C_2F_5 , CH_2CF_3 , ou $CH_2CF_2CF_3$. Adicionalmente, x pode ser qualquer número funcional de 3 a 50, 3 a 30, 6 a 20, 6, ou 20, por exemplo. O poliuretano modificado com fluoro-diol pode ser preparado reagindo um isocianato com o pelo menos um fluoro-diol. Como mencionado, polióis de hidrocarbonetos podem opcionalmente ser correagidos com o isocianato e os fluoro-dióis, ou os fluoro-dióis podem ser reagidos com o isocianato sozinho. Quando incorporado em uma tinta para jato de tinta ou composição de revestimento, a tensão superficial pode ser formulada para ser menor que cerca de 25 dinas/cm, embora isto não seja requerido. Adicionalmente, o ligante de poliuretano pode estar presente na tinta para jato de tinta ou composição de revestimento de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso, apesar de mais tipicamente de 0,2% em peso a cerca de 4% em peso.

Como registrado anteriormente, tintas para jato de tinta que podem ser preparadas e usadas de acordo com

configurações da presente invenção podem incluir um veículo líquido e um corante, e opcionalmente, um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol. Alternativamente, o ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol pode ser jateado como uma sobrecamada incolor para uma tinta impressa sobre um substrato de mídia. Em uma de qualquer destas configurações, o corante pode ser uma tintura ou um pigmento, tal como ciano, magenta, amarelo, preto, laranja, pink, azul, cinza, etc., tintura ou pigmento. Adicionalmente, a quantidade total de corante pode estar presente na tinta para jato de tinta de 0,5% em peso a 15% em peso, ou qualquer faixa incremental nela.

Tendo registrado isto, os poliuretanos modificados com fluoro-diol da presente invenção são particularmente úteis com sistemas baseados em pigmento. Se um pigmento é usado, o pigmento pode ser um pigmento standard que é dispersado por um outro aditivo químico, ou pode ser um pigmento autodispersado tendo um grupo químico covalentemente ligado ou fisicamente ligado à superfície do mesmo. Exemplos de tal ligação física ou amarração química podem ser por atração hidrofóbica, associação iônica, ligação covalente, adsorção física, ou outro mecanismo de ligação conhecido. O pigmento pode ser de qualquer cor, e as configurações da presente invenção não estão limitadas a pigmentos específicos. Adicionalmente, os pigmentos podem ser neutros, aniônicos, hidrofílicos, e/ou hidrofóbicos, sem limitações.

Exemplos de pigmentos pretos que podem ser usados incluem pigmentos de carbono. O pigmento de carbono pode ser quase qualquer pigmento de carbono comercialmente disponível que proveja densidade ótica e características de impressão aceitáveis. Os pigmentos de carbono adequados para uso na presente invenção incluem, sem limitações, negro de fumo, grafite, carbono vítreo, carvão vegetal, e combinações dos mesmos. Tais pigmentos de carbono podem ser fabricados por uma variedade de

métodos conhecidos tais como um método de canal, um método de contato, um método de forno, um método de acetileno, ou um método térmico, e estão comercialmente disponíveis a partir de vendedores tais como Cabot Corporation, Columbian Chemicals Company, Degussa AG, e E.I. DuPont de Nemours and Company. Pigmentos de negro de fumo adequados incluem, sem limitações, pigmentos Cabot tais como MONARCH 1400, MONARCH 1300, MONARCH 1100, MONARCH 900, MONARCH 880, MONARCH 800, MONARCH 700, CAB-O-JET 200, e CAB-O-JET 300; pigmentos Columbian tais como RAVEN 7000, RAVEN 5750, RAVEN 5250, RAVEN 5000, e RAVEN 3500; pigmentos Degussa tais como Color Black [cor preta] FW 200, RAVEN FW 2, RAVEN FW 2V, RAVEN FW 1, RAVEN FW 18, RAVEN S160, RAVEN FW S170, Special Black [preto especial] 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, PRINTEX U, PRINTEX 140U, PRINTEX V, e PRINTEX 140V, e TIPURE R-101 disponíveis de Dupont. A lista acima de pigmentos inclui particulados de pigmentos não modificados, particulados de pigmentos ligados de moléculas pequenas, e particulados de pigmentos dispersados com polímero.

Uma ampla variedade de pigmentos coloridos podem ser usados com a presente invenção, portanto a listagem seguinte não é intencionada a ser limitante. Os seguintes pigmentos de cor estão disponíveis de Cabot Corp.: CABO-JET 250C, CABO-JET 260M, e CABO-JET 270Y. Os seguintes pigmentos de cor estão disponíveis de BASF Corp.: PALIOGEN Orange [laranja], HELIOGEN Blue [azul] L 6901F, HELIOGEN Blue NBD 7010, HELIOGEN Blue K 7090, HELIOGEN Blue L7101F, PALIOGEN Blue L 6470, HELIOGEN Green [verde] K 8683, e HELIOGEN Green L 9140. Os pigmentos seguintes estão disponíveis de Ciba-Geigy Corp.: CHROMOPHTAL Yellow [amarelo] 3G, CHROMOPHTAL Yellow GR, CHROMOPHTAL Yellow 8G, IGRAZIN Yellow 5GT, IGRALITE Rubine 4BL, MONASTRAL Magenta, MONASTRAL Scarlet [escarlate], MONASTRAL Violet [violeta] R, MONASTRAL Red [vermelho] B, e MONASTRAL Violet Maronn [marrom violeta] B. Os pigmentos seguintes

estão disponíveis de Heubach Group: DALAMAR Yellow YT-858-D e HEUCOPHTAL Blue G XBT-583D. Os pigmentos seguintes estão disponíveis de Hoechst Specialty Chemicals: Permanent Yellow [amarelo permanente] GR, Permanent Yellow G, Permanent Yellow DHG, Permanent Yellow NCG-71, Permanent Yellow GG, Hansa Yellow RA, Hansa Brilliant Yellow [amarelo brilhante] 5GX-02, Hansa Yellow-X, NOVOPERM Yellow HR, NOVOPERM Yellow FGL, Hansa Brilliant Yellow 10GX, Permanent Yellow G3R-01, HOSTAPERM Yellow H4G, HOSTAPERM Yellow H3G, Hostaperme Orange GR, HOSTAPERM Scarlet GO, e Permanent Rubine F6B. Os seguintes pigmentos estão disponíveis de Mobay Corp.: QUINDO Magenta, INDOFAST Brilliant Scarlet, QUINDO Red R6700, QUINDO Red R6713, e INDOFAST Violet. Os seguintes pigmentos estão disponíveis de Sun Chemical Corp.: L74-1357 Yellow, L75-1331 Yellow, e L75-2577 Yellow.

Exemplos de polímeros dispersantes que podem ser usados incluem resina(s) polimérica(s) solúvel(is) em água, desde que a(s) resina(s) funcione(m) para estabilizar e/ou dispersar o pigmento em solução (ligado ou não ligado). Uma resina polimérica que pode ser usada inclui aquelas tendo um peso molecular médio ponderado em uma faixa de 1.000 Mw a 30.000 Mw, ou qualquer faixa incremental nela. Por exemplo, em uma configuração mais detalhada, o polímero pode ter um peso molecular médio ponderado em uma faixa de 3.000 Mw a 10.000 Mw. Especificamente, a resina pode ser um polímero, polímero em blocos, copolímero em blocos, copolímero em triblocos, copolímero de enxerto, copolímero randômico, ou similares. Adicionalmente, o polímero pode incluir um ou mais monômeros com características tais como hidrofílico, hidrofóbico, neutro, catiônico, aniônico, anfotérico, e combinações das mesmas. Monômeros exemplares que podem ser usados para formar tais polímeros e copolímeros incluem, sem limitações, estireno, derivados de estireno, vinilnaftaleno, derivados de vinilnaftaleno, ésteres de álcool alifático, de ácidos carboxílicos α -, β -

etilenicamente insaturados, ácido acrílico, derivados de ácido acrílico, ácido maleico, derivados de ácido maleico, ácido itacônico, derivados de ácido itacônico, ácido fumárico e derivados de ácido fumárico, e
 5 similares, e combinações dos mesmos.

Exemplos de tinturas aniônicas adequadas incluem um grande número de tinturas de ácido solúvel em água e diretas. Exemplos específicos de tinturas aniônicas incluem Direct Yellow [amarela direta] 86, Acid Red 249
 10 [vermelha ácida] 249, Direct Blue 199, Direct Blue 168, Reactive Black [preta reativa] 31, Acid Yellow 23, Reactive Red 180, Acid Red 52, Acid Blue 9, Direct Red 227, Acid Yellow 17, Direct Blue 86, Reactive Red 4, Reactive Red 56, Reactive Red 31, e Direct Yellow 132;
 15 Aminyl Brilliant Red F-B (Sumitomo Chemical Co.); a linha Duasyn de tinturas "sem sal" disponíveis de Hoechst; misturas das mesmas; e similares. Exemplos adicionais incluem Bernacid Red 2BMN, Pontamine Brilliant Bond Blue A, BASF X-34, Pontamine, Food Black [preta alimentícia]
 20 2, Levafix Brilliant Red E-4B (Mobay Chemical), Levafix Brilliant Red E-6BA (Mobay Chemical), Pylam Certified D&C Red #28 (Acid Red 92, Pylam), Direct Brill Pink B Ground Crude [bruto moído Pink B de brilho direto] (Crompton & Knowles), Cartasol Yellow GTF Presscake (Sandoz, Inc.),
 25 Tartrazine Extra Conc. (FD&C Yellow #5, Acid Yellow 23, Sandoz, Inc.), Cartasol Yellow GTF Liquid Special 110 (Sandoz, Inc.), D&C Yellow #10 (Yellow 3, Tricon), Yellow Shade 16948 (Tricon), Basacid Black X34 (BASF), Carta Black 2GT (Sandoz, Inc.), Neozapon Red 492 (BASF), Orasol
 30 Red G (Ciba-Geigy), Direct Brilliant Pink B (Crompton-Knolls), Aizen Spilon Red C-BH (Hodagaya Chemical Company), Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku Company), Levanol Brilliant Red 3BW (Mobay Chemical Company), Levadem Lemon Yellow [amarelo limão] (Mobay Chemical
 35 Company), Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodagaya Chemical Company), Spirit Fast Yellow [amarelo rápido] 3G, Sirius Supra Yellow GD 167, Cartasol Brilliant Yellow 4GF

(Sandoz), Pergasol Yellow CGP (Ciba-Geigy), Orasol Black RL (Ciba-Geigy), Orasol Black RLP (Ciba-Geigy), Savinil Black RLS (Sandoz), Dermacarbon 2GT (Sandoz), Pyrazol Black BG (ICI Americas), Morfast Black Conc A (Morton-Thiokol), Diazol Black RN Quad (ICI Americas), Orasol Blue GN (Ciba-Geigy), Savinyl Blue GLS (Sandoz, Inc.), Luxol Blue MBSN (Morton-Thiokol), Sevron Blue 5GMF (ICI Americas), e Basacid Blue 750 (BASF); Levafix Yellow E-GA, Levafix Yellow E2RA, Levafix Black EB, Levafix Black E-2G, Levafix Black P-36A, Levafix Black P-36A, Levafix Black PN-L, Levafix Brilliant Red E6BA, e Levafix Brilliant Blue EFFA, todas disponíveis de Bayer; Procion Turquoise [turquesa] PA, Procion Turquoise HA, Procion Turquoise Ho5G, Procion Turquoise H-7G, Procion Red MX-5B, Procion Red MX 8B GNS, Procion Red G, Procion Yellow MX-8G, Procion Black H-EXL, Procion Black P-N, Procion Blue MX-R, Procion Blue MX-4GD, Procion Blue MX-G, e Procion Blue MX-2GN, todas disponíveis de ICI Americas; Cibacron Red F-B, Cibracon Black BG, Lanazol Black B, Lanazol Red 5B, Lanazol Red B, e Lanazol Yellow 46, todos disponíveis de Ciba-Geigy; Baslien Black P-BR, Baslien Yellow EG, Baslien Brilliant Yellow P-3GN, Baslien Yellow M-6GD, Baslien Brilliant Red P-3B, Baslien Scarlet E-2G, Baslien Red E-B, Baslien Red E-7B, Baslien Red M-5B, Baslien Blue E-R, Baslien Brilliant Blue P-3R, Baslien Black P-BR, Baslien Turquoise Blue P-GR, Baslien Turquoise M-2G, Baslien Turquoise E-G, e Baslien Green E-6B, todos disponíveis de BASF; Sumifix Turquoise Blue G, Sumifix Turquoise Blue H-GF, Sumifix Black B, Sumifix Black H-BG, Sumifix Yellow 2GC, Sumifix Supra Scarlet 2GF, e Sumifix Brilliant Red 5BF, todos disponíveis de Sumitomo Chemical Company; Intracron Yellow C-8G, Intracron Red C-8B, Intracron Turquoise Blue GE, Intracron Turquoise HA, e Intracron Black RL, todas disponíveis de Crompton and Knowles, Divisão de Tinturas e Produtos Químicos; Pro-Jet 485 (uma cobre-ftalocinina); Magenta 377; misturas das mesmas, e similares. Esta lista

é intencionada a ser meramente exemplar, e não deve ser considerada limitante.

O ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol pode facilitar a aderência do corante, particularmente quando
5 o corante é um pigmento, a um substrato. Por exemplo, o poliuretano modificado com fluoro-diol pode ancorar o pigmento ao substrato, ou intensificar a atração eletrostática e interações de vários componentes da tinta para jato de tinta. Adicionalmente, estes poliuretanos
10 modificados com fluoro-diol podem melhorar o fluxo e nivelamento de tintas ou revestimentos onde eles são incorporados, promover a desaeração das tintas, reduzir a tensão superficial, e/ou melhorar a resistência a riscos devido à formação de uma película escorregadia. Por
15 exemplo, tintas ou revestimentos que incluem estes ligantes podem prover espumação e bolhas de ar reduzidas na tinta devido à captura reduzida do componente de poliuretano modificado com fluoro-diol de baixa tensão superficial na formulação da tinta ou revestimento. Isto
20 promove a confiabilidade da arquitetura (caneta) melhorada. Também, devido a sua baixa tensão superficial, tais tintas ou revestimentos são fáceis para umedecer a superfície da mídia de impressão para proporcionar uma imagem que seja pelo menos substancialmente livre de
25 defeitos de qualidade da imagem, p.ex., coalescência reduzida, furo por pinos, etc. Adicionalmente, a natureza escorregadia das imagens impressas resultantes pode melhorar a manuseabilidade das impressões. Adicionalmente, a classe de materiais fluoro usados para
30 produzir estes poliuretanos modificados com fluoro-diol é ambientalmente amigável em que eles têm pouca ou nenhuma bioacumulação em animais.

Com relação aos veículos líquidos e outros aditivos que podem ser incluídos nas formulações e métodos da presente
35 invenção, é entendido que os componentes enumerados são exemplares e não limitam o escopo de componentes de veículos que podem ser usados. Por exemplo, em algumas

configurações da presente invenção, pode ser favorável para o veículo líquido compreender solventes orgânicos solúveis em água ou outros cossolventes, e outros aditivos como parte do meio líquido. O restante de
5 qualquer formulação da configuração pode ser água purificada, ou outro componente de veículo conhecido na técnica.

Os solventes e/ou cossolventes solúveis em água que podem ser usados na presente invenção incluem, mas não estão
10 limitados a, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, polietileno glicol, polipropileno glicol, etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, 1,2-hexanodiol, trietileno glicol, 1,2,6-hexanotriol, tioglicol, hexilenoglicol, dietileno
15 glicol, etileno glicol metil éter, dietileno glicol monometil éter, trietileno glicol monometil éter, etanol álcool isopropílico, álcool n-butílico, álcool isobutílico, glicerol, n-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetilimidazolidinona, trietanolamina, sulfolano,
20 sulfóxido de dimetila, e similares, bem como outras aminas, cetonas, éteres, polialquilenos glicóis, alquilenos glicóis, éteres de alquila inferior de alcoóis poliídricos, alcoóis monoídricos, e combinações dos mesmos.

Adicionalmente, o veículo líquido pode compreender umectantes. Umectantes podem estar presentes para reforçar as características de longevidade e solubilidade da solução, que podem ser mantidas por retenção de
25 umidade dentro do veículo líquido. Exemplos de umectantes incluem, mas não estão limitados a, compostos contendo nitrogênio tais como uréia, tiouréia, etileno uréia, alquiluréia, alquiltiouréia, dialquiluréia; açúcares tais como 1-deoxi-D-galactitol, manitol, e inositol, e combinações dos mesmos. Dantocol é um exemplo de um
30 umectante específico que pode ser usado.

O veículo líquido também pode compreender modificadores de características da solução tais como modificadores de

propriedades da composição de tinta para aplicações específicas. Exemplos destes aditivos são aqueles adicionados para inibir o crescimento de microorganismos perigosos. Estes aditivos podem ser biocidas, fungicidas, e outros agentes microbianos, os quais são rotineiramente usados em formulações de veículos. Exemplos de agentes microbianos adequados incluem, mas não estão limitados a, Nuosept (Nudex, Inc.), Ucarcide (Union Carbide Corp.), Vancide (R.T. Vanderbilt Co.), Proxel (ICI America), e combinações dos mesmos.

Agentes sequestradores, tais como EDTA (ácido etileno diamina tetra acético) e similares, podem ser incluídos para eliminar os efeitos prejudiciais de impurezas de metais pesados.

Adicionalmente, sólidos (sejam dissolvidos no veículo líquido ou dispersados nele) também podem estar presentes nas formulações da presente invenção, e podem incluir ligantes, particulados de látex, materiais curáveis por UV, plastificantes, pigmentos (outros que o corante), etc.

EXEMPLOS

Os exemplos seguintes ilustram as configurações da invenção que são presentemente mais conhecidas. Entretanto, deve ser entendido que os seguintes são somente exemplares ou ilustrativos da aplicação dos princípios da presente invenção. Numerosas modificações e composições, métodos, e sistemas alternativos podem ser imaginados por aqueles experientes na técnica sem se desviar do espírito e escopo da presente invenção. As reivindicações anexas são intencionadas a cobrir tais modificações e arranjos. Portanto, embora a presente invenção tenha sido descrita acima com particularidade, os Exemplos seguintes fornecem detalhes adicionais em conexão com as que são presentemente consideradas a ser as mais práticas e preferidas configurações da invenção.

Exemplo 1

A um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 1 litro equipado com termômetro, agitador, condensador de água e uma saída de vácuo é adicionado 0,2 mol de um fluoro-diol (PF-636 de Omnova MW = 1038). A seguir, 0,8 mol de diisocianato de isoforona (IPDI) é adicionado por gotejamento ao frasco da reação contendo o fluoro-diol. A mistura é agitada a 100°C por aproximadamente 3 horas, e então 0,5 mol de ácido dimetilol propiônico (DMPA) e 0,2 mol de Dowanol TPM são adicionados enquanto agitando continuamente e aquecendo a 100°C por adicionais 3 horas. O IPDI livre pode ser monitorado por espectroscopia de infravermelho e um número de onda de pico de absorção de cerca de 2240. Este intermediário viscoso pode ser diluído com acetona e neutralizado com solução aquosa de hidróxido de potássio a 45% para alcançar 95% de ionização estequiométrica baseado no ácido dimetilol propiônico. A acetona pode ser removida aquecendo sob vácuo para preparar uma dispersão aquosa em cerca de 20% de sólidos. É notado que outras porcentagens de teor de sólidos podem ser obtidas de acordo com os princípios dos presentes exemplos, p.ex., 10%, 30%, 50% de sólidos, etc.

Exemplo 2

A um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 1 litro equipado com termômetro, agitador, condensador de água e uma saída de vácuo é adicionado 0,1 mol de um fluoro-diol (PF-636 de Omnova MW = 1038) e 0,1 mol de polipropileno glicol (PPG-1K de Aldrich MW = 1000). A seguir, 0,8 mol de diisocianato de isoforona (IPDI) é adicionado por gotejamento dentro do frasco da reação contendo o fluoro-diol e polipropileno glicol. A mistura é agitada a 100°C por aproximadamente 3 horas, e então 0,5 mol de ácido dimetilol propiônico (DMPA) e 0,2 mol de Dowanol TPM são adicionados enquanto agitando continuamente e aquecendo a 100°C por adicionais 3 horas. O IPDI livre pode ser monitorado por espectroscopia de infravermelho em um número de onda de pico de absorção de 2240. O intermediário viscoso pode ser diluído com acetona e

neutralizado com solução aquosa de hidróxido de potássio a 45% para alcançar ionização estequiométrica de 95% baseado no ácido dimetilolpropiónico. A acetona pode ser removida aquecendo sob vácuo para preparar uma dispersão aquosa em 20% de sólidos. É notado que outras porcentagens de teor de sólidos podem ser obtidas de acordo com os princípios dos presentes exemplos, p.ex., 10%, 30%, 50% de sólidos, etc.

Exemplo 3

10 A um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 1 litro equipado com termômetro, agitador, condensador de água e uma saída de vácuo é adicionado 0,2 mol de polipropileno glicol (PPG-1K de Aldrich MW = 1000). A seguir, 0,8 mol de diisocianato de isoforona (IPDI) é adicionado por gotejamento dentro do frasco da reação contendo o polipropileno glicol. A mistura é agitada a 100°C por aproximadamente 3 horas, e então 0,5 mol de um ácido dimetilol propiónico de grupo de carga ácido (DMPA) e 0,2 mol de um capeador de extremidade Dowanol TPM são adicionados enquanto agitando continuamente e aquecendo a 100°C por adicionais 3 horas. O IPDI livre pode ser monitorado por espectroscopia de infravermelho em um número de onda de pico de absorção de 2240. Este intermediário viscoso pode ser diluído com acetona e neutralizado com solução aquosa de hidróxido de potássio a 45% para alcançar ionização estequiométrica de 95% baseado em ácido dimetilol propiónico. A acetona pode ser removida por aquecimento sob vácuo para preparar uma dispersão aquosa em 20% de sólidos. É notado que outras porcentagens de teor de sólidos podem ser obtidas de acordo com os princípios dos presentes exemplos, p.ex., 10%, 30%, 50% de sólidos, etc.

Exemplo 4

O Exemplo 1 é repetido, exceto que PF-6320, ou PF-6520 (cada um um fluoro-diol de Omnova) é usado ao invés de PF-636.

Exemplo 5

O Exemplo 2 é repetido, exceto que PF-6320, PF-656, ou PF-6520 (cada um um fluoro-diol de Omnova) é usado ao invés de PF-636.

Exemplo 6

- 5 Três tintas para jato de tinta são preparadas de acordo com a Tabela 1, como segue:

Tabela 1

Componente da tinta	Função	% em peso
Pigmento preto	corante	3
2-Pirrolidinona	cossolvente	1,5
Dantocol	umectante	8
Tensoativos	agente umedecedor	0,65
¹ Poliuretano	ligante	0,7
Água		o restante

¹ Poliuretano modificado com fluoro-diol dos Exemplos 1, 2 ou poliuretano do Exemplo 3.

10 Exemplo 7

As três tintas para jato de tinta do Exemplo 6 quando comparadas com uma tinta formulada similarmente sem o ligante de poliuretano exibiram densidade ótica muito similar quando impressas. Portanto, o aditivo de poliuretano não afeta significativamente a densidade da
 15 imagem impressa. Entretanto, quando a imagem impressa de cada tinta é deliberadamente lambuzada com 1 passada por um marcador destacador, p.ex., marcador destacador "Faber-Castell" com força para baixo de 300 gramas, o
 20 lambuzamento que ocorre é muito mais significativo quando nenhum poliuretano está presente na tinta. Isto pode ser verificado testando a densidade ótica do lambuzamento causado pelo destacador fora da imagem impressa originalmente. A tinta contendo ligante de poliuretano
 25 (com ou sem os fluoro-dióis) terá uma densidade ótica mais baixa na porção lambuzada, isto é, menos lambuzamento arrastado é transferido para fora da imagem impressa pelo destacador. Por exemplo, uma tinta com um ligante de poliuretano pode ter uma mOD de cerca de 20-25
 30 na porção lambuzada, enquanto a mOD para a mesma tinta sem o ligante pode ter uma mOD de cerca de 5-10.

É notado que o poliuretano do Exemplo 3 não é um poliuretano modificado com fluoro-diol. Embora ligantes de poliuretano mais tradicionais reduzam similarmente lambuzamento como descrito neste Exemplo, existem outras vantagens de usar poliuretanos modificados com fluoro-diol. Por exemplo, incorporando fluoro-dióis no poliuretano (como nos Exemplos 1 e 2), o ligante pode reduzir a tensão superficial da solução de tinta e prover melhorias de performance tais como espumação reduzida e resistência a riscos aumentada. Assim, em uma configuração, para conseguir tensão superficial em uma faixa menor que 25 dinas/cm, os poliuretanos modificados com fluoro-diol dos Exemplos 1, 2, 4 ou 5 podem ser usados.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência a certas configurações preferidas, aqueles experientes na técnica apreciarão que várias modificações, mudanças, omissões, e substituições podem ser feitas sem se desviar do espírito da invenção. Deve ser entendido que a presente invenção não está limitada às configurações divulgadas. A invenção é intencionada a cobrir várias modificações e arranjos equivalentes incluídos dentro do espírito e escopo das reivindicações. Portanto, é intencionado que a invenção seja limitada somente pelo escopo das reivindicações seguintes, onde às reivindicações deve ser dada a interpretação mais ampla de modo a abranger todas tais modificações e arranjos equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

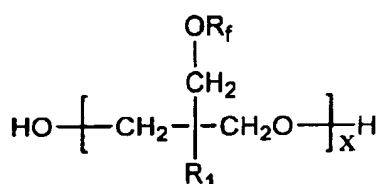
1. Fluido jateável de tinta, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) um veículo líquido;

5 (b) um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.

10 2. Fluido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol ter um peso molecular médio ponderado de cerca de 5.000 Mw a cerca de 20.000 Mw.

15 3. Fluido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o poliuretano modificado com fluoro-diol ser preparado usando pelo menos um fluoro-diol da estrutura:



onde x é de 3 a 50; R_f é um grupo alquila fluorado com uma estrutura molecular geral de -C_nF_YH_Z, onde n é de 1 a 7, Y é de 1 a 15, e Z é de 0 a 15, com a ressalva que Y +
20 Z seja pelo menos 3; e R₁ seja -H, -CH₃, alquila ou arila inferior C₂-C₇.

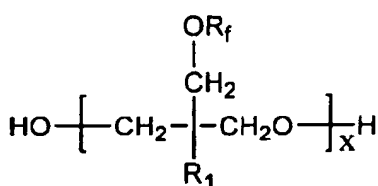
4. Fluido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de R_f ser CF₃, C₂F₅, CH₂CF₃, ou CH₂CF₂CF₃.

25 5. Fluido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de x ser 6 ou 20.

6. Fluido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o poliuretano modificado com fluoro-diol ser preparado reagindo um isocianato com o pelo menos um fluoro-diol.

30 7. Fluido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol ter um valor ácido de 20 a 200.

8. Fluido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a citada tinta para jato de tinta ter uma tensão superficial menor que cerca de 25 dinas/cm.
9. Fluido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de cada cadeia lateral fluorada do ligante ter não mais que 7 substituições fluoro.
10. Tinta para jato de tinta, caracterizada pelo fato de compreender o fluido jateável de tinta como identificado em uma das reivindicações 1 a 9, e um corante.
- 10 11. Tinta, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o corante ser uma tintura.
12. Tinta, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de o corante ser um pigmento.
13. Método para imprimir uma imagem durável, caracterizado pelo fato de compreender jatear uma tinta para jato de tinta sobre um substrato de mídia para formar uma imagem impressa, sendo que:
- 15 a) a tinta para jato de tinta compreende um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro, ou
- 20 b) a imagem impressa é coberta com uma composição de revestimento compreendendo um ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral fluorada do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.
- 25 14. Poliuretano modificado com fluoro-diol, caracterizado pelo fato de ser preparado usando pelo menos um fluoro-diol da estrutura:
- 30



onde x é de 3 a 50; R_f é um grupo alquila fluorado com uma estrutura molecular geral de -C_nF_yH_z, onde n é de 1 a

7, Y é de 1 a 15, e Z é de 0 a 15, com a ressalva que Y + Z seja pelo menos 3; e R₁ é -H, -CH₃, alquila ou arila inferior C₂-C₇.

5 15. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ter um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw.

16. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de R ser CF₃, C₂F₅, CH₂CF₃, ou CH₂CF₂CF₃.

10 17. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de x ser de 6 a 20.

18. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser preparado reagindo um isocianato com o fluoro-diol.

15 19. Poliuretano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o ligante de poliuretano modificado com fluoro-diol ter um valor ácido de 20 a 200.

RESUMO

"FLUIDO JATEÁVEL DE TINTA, TINTA PARA JATO DE TINTA, MÉTODO PARA IMPRIMIR UMA IMAGEM DURÁVEL E POLIURETANO MODIFICADO COM FLUORO-DIOL".

- 5 A presente invenção é projetada no sentido de tintas para jato de tinta, composições de revestimento, métodos para imprimir imagens duráveis e poliuretanos modificados com fluoro-diol. A tinta para jato de tinta pode compreender um veículo líquido, um corante, e um ligante de
- 10 poliuretano modificado com fluoro-diol tendo um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 Mw a cerca de 180.000 Mw, sendo que cada cadeia lateral do ligante tem não mais que 15 substituições fluoro.