



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 943**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03733226 .9**
96 Fecha de presentación : **30.05.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1511814**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Tintas de pigmento con base acuosa, procedimiento y sistema de formación de imágenes.**

30 Prioridad: **31.05.2002 JP 2002-159487**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS
MFG. Co. Ltd.
7-6 Bakuro-cho 1-chome
Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-8383, JP**

72 Inventor/es: **Nakamura, Michiei;
Sakai, Naoyuki;
Shimanaka, Hiroyuki;
Watanabe, Dai;
Ogawa, Kenji;
Zama, Yoshiyuki;
Okamoto, Hisao;
Nogami, Atsushi;
Kanou, Kazuo y
Hosoda, Tohru**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 307 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 307 943 T3

DESCRIPCIÓN

Tinta de pigmento con base acuosa, procedimiento y sistema de formación de imágenes.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a tintas de pigmento con base acuosa, específicamente a tintas de pigmento con base acuosa apropiadas para grabación por chorro de tinta, las cuales ejecutan la grabación originando gotitas de tinta que salen de una cabeza de impresión, y más específicamente, a tintas de pigmento con base acuosa que, al formar imágenes en medios de registro, especialmente papel plano, pueden formar imágenes buenas en saturación y densidad, y excelentes en calidad de impresión.

Técnica anterior

Se conocen tintas pigmentadas acuosas a partir de US-A 5.221.334. Las impresoras de chorro de tinta, debido al desarrollo de modelos de superior resolución, han encontrado utilidad en una amplia diversidad de aplicaciones, incluyendo aplicaciones personales, aplicaciones ofimáticas, aplicaciones para negocios, aplicaciones para grabaciones, aplicaciones para visualización del color y aplicaciones para fotos en colores. Por otra parte, acerca de las tintas de pigmento, existe una maniobra hacia el empleo de partículas de pigmento aún más pequeñas en tintas, con miras a conseguir mejoras en la viveza de los pigmentos, el brillo, la densidad de color y otros. Existe también la acción hacia gotitas (gotitas de tinta) más pequeñas, lanzadas en chorro, para mantenerse al tanto de la gestión hacia una velocidad de impresión superior y una calidad de imagen superior mediante mejoras en las impresoras. Estas mejoras han producido una alta calidad de imagen para papel cuché para grabación por chorro de tinta, especialmente para papel fotográfico y papel de formato ancho, pero, cuando se imprime en papel no cuché llamado "papel plano", las gotitas de tinta penetran dentro de las fibras del papel, produciendo el desarrollo del problema de que se reduce la densidad de color de la impresión; en otras palabras, la propiedad de desarrollo de color.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una tinta de pigmento con base acuosa, para su uso en grabación por chorro de tinta, que pueda formar una imagen buena en saturación y densidad, y excelente en calidad de impresión, incluso cuando la impresión se realice sobre papel plano.

Revelación de la invención

El objeto descrito anteriormente puede ser logrado por la presente invención como se define por la reivindicación 1, la cual será descrita más adelante. Descrita específicamente, la presente invención proporciona una tinta de pigmento con base acuosa caracterizada porque la tinta de pigmento con base acuosa consta de un pigmento, un dispersante hidrófilo, un medio acuoso, un agente alcalino para solubilizar el dispersante hidrófilo en el medio acuoso, y un compuesto hidrófilo teniendo al menos una unidad estructural de "cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila-cadena molecular hidrófoba" en la estructura del mismo, como se define por la reivindicación 1; un método de grabación de imágenes por chorro de tinta haciendo uso de la tinta como se define por la reivindicación 7, y un sistema de grabación de imágenes con la tinta cargada en el mismo como se define por la reivindicación 8.

Cada una de las cadenas moleculares hidrófobas en el compuesto hidrófilo para su uso en la presente invención puede ser, preferentemente, una cadena molecular hidrófoba que tenga un peso molecular promedio en peso de 70 a 10.000, y seleccionada del grupo que se compone de grupos alifáticos, grupos alicíclicos, grupos hidrocarburo aromáticos y grupos de compuestos heterocíclicos, y poliéteres, polioéteres, poliésteres, poliamidas, poliuretanos y poliureas conteniendo tales grupos hidrófobos. Por otra parte, la cadena molecular hidrófila en el compuesto hidrófilo para su uso en la presente invención es una cadena molecular hidrófila teniendo un peso molecular promedio en peso de 500 a 100.000, y puede contener grupos hidrófilos seleccionados del grupo que se compone de grupos hidrófilos no iónicos seleccionados de grupos éter, grupos hidroxilo y grupos amida de ácido, grupos hidrófilos aniónicos seleccionados de grupos carboxilo, grupos sulfónicos, grupos éster sulfato, grupos éster fosfato o grupos de sales neutralizadas de tales grupos hidrófilos aniónicos, y grupos hidrófilos catiónicos seleccionados de grupos amino primarios a terciarios, grupos amonio cuaternario, grupos piridinio o grupos de sales neutralizadas de tales grupos hidrófilos catiónicos.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

La presente invención será descrita a continuación en detalle, describiendo ciertos modos para realizar la invención.

La tinta de pigmento con base acuosa conforme a la presente invención se caracteriza porque contiene un pigmento, un dispersante específico, un medio acuoso y un compuesto hidrófilo específico, como se define además por la reivindicación 1.

El compuesto hidrófilo específico que caracteriza la presente invención es un compuesto hidrófilo que tiene, en la estructura del mismo, una unidad estructural de cadenas moleculares hidrófobas y una cadena molecular hidrófila en forma de una unión de bloques tipo "A-B-A" de "cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila-cadena molecular hidrófoba". En el medio acuoso de la tinta de pigmento con base acuosa, la cadena molecular hidrófila en el compuesto hidrófilo de tipo "A-B-A" se disuelve progresivamente en el medio acuoso. Sin embargo, las cadenas mo-

ES 2 307 943 T3

leculares hidrófobas unidas a los extremos opuestos de la cadena molecular hidrófila, respectivamente, no se disuelven en el medio acuoso a fin de que las cadenas moleculares hidrófobas se muevan más próximas entre sí.

5 Las porciones de las cadenas moleculares hidrófobas, por lo tanto, actúan como puntos reticulantes físicos (puntos de floculación) para la cadena molecular hidrófila disuelta, y como consecuencia, el compuesto hidrófilo de tipo "A-B-A" forma una estructura reticular. El compuesto hidrófilo de tipo "A-B-A", por lo tanto, tiene la propiedad de comunicar viscosidad estructural a la tinta de pigmento con base acuosa en la que ha sido incorporado el compuesto hidrófilo, y funciona como un agente formador de viscosidad estructural.

10 Para proporcionar una imagen de la anteriormente descrita tinta de pigmento con base acuosa, con excelentes saturación, densidad y fortaleza al desgaste, es conveniente que las partículas del pigmento como colorante sean obtenidas sin floculación sobre la superficie de un medio de grabación cuando la tinta se fije sobre el medio de grabación. A consecuencia de una extensa investigación conducida por los presentes inventores, se observaron mejoras sustanciales en la saturación y densidad de las imágenes resultantes cuando se emplea un compuesto hidrófilo, que
15 tenga una estructura hidrófoba-hidrófila-hidrófoba, en la composición de la tinta conforme a la presente invención.

Como tales efectos ventajosos no se produjeron cuando se utilizó un dispersante de pigmentos convencional formado únicamente de unidades estructurales "hidrófobas-hidrófilas", se considera que el compuesto hidrófilo actúa como se describirá más adelante. Este compuesto está dotado de la propiedad tal que, cuando es disuelto en un medio para
20 tintas, ambas cadenas moleculares hidrófobas, por las que la cadena molecular hidrófila está flanqueada, se mueven más próximas entre sí para formar una estructura de sol hidrófila suelta en la que las cadenas moleculares hidrófobas están unidas como puntos reticulantes físicos en forma de una red.

La impresión (grabación) por chorro de tinta es un método de impresión en el que, mediante las burbujas producidas como resultado de la oscilación de un elemento piezoeléctrico o de la ebullición de una tinta, se producen ondas de presión para hacer que vuelen gotitas de tinta de manera que se ejecute tal impresión. Mediante las ondas de presión, se destruye instantáneamente la estructura de red en la tinta a fin de que la tinta sea fácilmente liberada y vuela como
25 diminutas gotitas. Después de alcanzar el medio para grabación, el compuesto descrito anteriormente en la tinta forma nuevamente una estructura de sol reticular hidrófila suelta. Se reduce la fluidez para que el compuesto tenga el efecto de suprimir la penetración de la tinta dentro de las fibras de papel. Como consecuencia, el pigmento se deposita en el medio para grabación a fin de que se pueda obtener la suficiente propiedad de desarrollo de color (densidad de color). Por otra parte, en el caso de un dispersante convencional formado únicamente por uno o más unidades estructurales "hidrófilas-hidrófobas", el dispersante no puede formar ninguna estructura de red para que no se pueda formar una
30 estructura de sol como la descrita anteriormente. De este modo, tiene lugar la penetración de la tinta dentro de las fibras de papel. Como consecuencia, no se considera que el pigmento permanezca suficientemente sobre la superficie del medio para grabación, por lo que se fracasa en obtener suficiente propiedad productora de color.

Sobre los compuestos hidrófilos útiles en la presente invención, de cada uno de dichos compuestos hidrófilos que tengan al menos una unidad estructural de "cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila-cadena molecular hidrófoba" en su estructura molecular, se hará una descripción específica de sus procedimientos de síntesis y de compuestos ilustrativos aunque también incluyan compuestos hidrófilos conocidos que tengan uno o más unidades
40 estructurales.

Como procedimientos de síntesis de los compuestos hidrófilos, se pueden mencionar los siguientes procesos a modo de ejemplo:

(1) Un procedimiento de síntesis en el que se hace reaccionar un compuesto hidrosoluble conteniendo dos o más grupos reactivos y un compuesto hidrófobo teniendo un grupo reactivo con los grupos reactivos.

50 (2) Un procedimiento de síntesis en el que las moléculas de un compuesto hidrosoluble, que tiene una unión de cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila y que tiene uno o más grupos reactivos, son acopladas por un compuesto polifuncional.

(3) un procedimiento de síntesis en el que una cadena molecular hidrófila es unida a una cadena molecular hidrófoba y, además, se hace reaccionar con un compuesto que tenga una cadena molecular hidrófoba.

Ejemplos de compuestos hidrosolubles, que sean útiles en el procedimiento de síntesis (1) descrito anteriormente y contengan dos o más grupos hidroxilo o grupos amino como grupos reactivos, pueden abarcar polietilenglicol, copolímero aleatorio de oxietileno-oxipropileno, copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno, copolímero de bloque de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-etilendiamina-polioxipropileno-polioxietileno, polioxietilendiamina, alcohol polivinílico, y copolímero de óxido de metoxi-polióxido de etileno metacrilato-metacrilato de hidroxietilo. Ejemplos de compuestos hidrófobos a ser hechos reaccionar con tales compuestos hidrosolubles pueden abarcar ácidos grasos de cadena larga tales como ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico y ácido behénico; ácidos carboxílicos tales como ácido 2-naftoico e imida del ácido N-(1-naftil)-1,8-naftálico; isocianato de estearilo; e isocianato de 1-naftilo.

Ejemplos de compuestos hidrosolubles, que sean útiles en el procedimiento de síntesis (2) descrito anteriormente y contengan una unión de cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila y uno o más grupos reactivos, pueden

ES 2 307 943 T3

incluir polioxietilen cetil éter, polioxietilen estearil éter, polioxietilen oleil éter, polioxietilen behenil éter, polioxietilen octilfenil éter, polioxietilen fitosterol éter, polioxietilen-polioxipropileno-cetil éter, polioxietilen-polioxipropileno-deciltetradecil éter, monoestearato de polietilenglicol, monoisoestearato de polietilenglicol, monobehenato de polietilenglicol, y monooleato de polietilenglicol.

5 Ejemplos de compuestos polifuncionales para acoplar moléculas de tales compuestos hidrosolubles pueden incluir ácidos policarboxílicos tales como ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico, y sus anhídridos, haluros de ácido y ésteres de alcoholes inferiores; y poliisocianatos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, y aductos de tales diisocianatos con trimetilolpropano o pentaeritritol.

10 Con semiésteres de anhídridos de ácido, tal como diésteres sulfoftalato de los compuestos hidrófilos descritos anteriormente conteniendo un grupo hidroxilo, y los diésteres de los compuestos hidrófilos descritos anteriormente conteniendo un grupo hidroxilo con anhídrido de ácido butanotetracarboxílico o anhídrido de ácido piromelítico, se sintetizan compuestos hidrófilos con grupos hidrófilos aniónicos introducidos en él.

15 Los compuestos, cada uno de los cuales es útil en el procedimiento de síntesis (3) descrito anteriormente y contienen una cadena molecular hidrófoba y una cadena molecular hidrófila unidas entre sí, son tales compuestos hidrosolubles mencionados antes a propósito del procedimiento de síntesis (2). Además, los compuestos que son hechos reaccionar con tales compuestos hidrosolubles y contengan cadenas moleculares hidrófobas reactivas, respectivamente, son tales compuestos hidrófobos reactivos mencionados anteriormente a propósito del procedimiento de síntesis (1).

20 Ilustrativos de los compuestos hidrófilos disponibles por el procedimiento (1) son el diestearato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000), dioleato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000), dibehenato de copolímero aleatorio de oxietileno-oxipropileno (relación en peso: 75:25) (peso molecular: aprox. 13.000), di(2-naftoato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.500), di(N-(1-naftil)ftalamato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.500), y diesteariluretano de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000).

30 Ilustrativos de los compuestos hidrófilos disponibles por el procedimiento (2) son di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) estearil éter, di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) behenil éter, di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 4.000) octilfenil éter, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 1.800) cetil éter y diisocianato de hexametileno, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 1.300) cetil éter y diisocianato de tetrametilxilileno, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) oleil éter y diisocianato de trimetilhexametileno, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) oleil éter y 2,6-diisocianatocaproato de isocianatoetilo, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) oleil éter y 2,6-diisocianatocaproato de isocianatoetilo-compuesto de etilenglicol uretano (relación molar: 2:1), un producto de reacción entre un copolímero de bloque polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (peso molecular: aprox. 16.000) y diisocianato de hexametileno, y un producto de reacción entre un copolímero de bloque polioxietileno-polioxipropileno-etilendiamina-polioxipropileno-polioxietileno (peso molecular: aprox. 16.000) e isocianato de 1-naftilo.

45 Además, ilustrativos de los compuestos hidrófilos con un grupo hidrófilo aniónico introducido en él son el di(piro-melitato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) estearil éter y el di(sulfoftalato) sódico de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) estearil éter. Ilustrativos de los compuestos hidrófilos disponibles por el procedimiento (3) son el estearato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) estearil éter, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) estearil éter y estearil uretano, behenato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) behenil éter, un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) cetil éter y estearil uretano, y un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) oleil éter y estearil uretano. Por cierto, los pesos moleculares descritos antes son pesos moleculares promedio en peso, respectivamente (esto será aplicado igualmente de ahora en adelante).

55 El contenido de compuesto hidrófilo en la tinta puede oscilar, por ejemplo, desde el 0'05 al 5% en peso, preferentemente desde el 0'1 al 2% en peso, basado en la composición total de la tinta. En algunos casos, un contenido menor del 0'05% en peso puede ser difícil para producir los efectos ventajosos de la presente invención hasta el máximo grado, mientras que algunos casos un contenido superior al 5% en peso conduce a un incremento en la viscosidad de la tinta, y puede hacer difícil su propulsión a chorro como tinta para chorro de tinta.

60 El compuesto hidrófilo puede ser añadido junto con el dispersante en la etapa dispersadora del pigmento, o puede ser añadido como mezcla con un diluyente en la preparación de la tinta, diluyendo una dispersión de pigmento. Sin embargo, en vista de la facilidad y economía operacionales es conveniente añadir el compuesto hidrófilo en la preparación de la tinta.

65 Como pigmento para su uso en la presente invención se pueden utilizar, de una manera similar como en la técnica convencional, uno o más pigmentos orgánicos, pigmento inorgánico, pigmentos dispersados y otros, los cuales han sido empleados hasta la fecha. Ilustrativos son el pigmento negro de humo, pigmentos de quinacridona, pigmentos ftalocianina, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, y pigmentos azo.

ES 2 307 943 T3

Más específicamente, los ejemplos utilizables pueden incluir pigmentos convencionales tales como pigmentos azo insolubles tales como rojo de toluidina, granate de toluidina, amarillo Hansa, amarillo bencidina y rojo de pirazolona; pigmentos azo solubles tales como rojo litol, helio burdeos, pigmento escarlata y rojo permanente 2B; pigmentos ftalocianina tales como ftalocianina azul y ftalocianina verde; pigmentos de quinacridona tales como rojo quinacridona y magenta quinacridona; pigmentos de perileno tales como rojo perileno y escarlata perileno; pigmentos de isoindolinona tales como amarillo isoindolinona y naranja isoindolinona; pigmentos de pirantrona tales como rojo pirantrona y naranja pirantrona; pigmentos de tioíndigo; pigmentos azo condensados; pigmentos de bencimidazolona; amarillo quinoftalona; amarillo níquel azo; naranja perinona; naranja antrona; rojo diantraquinonilo; y violeta dioxazina. El pigmento se puede utilizar en estado seco o en estado húmedo.

El contenido de pigmento en la tinta conforme a la presente invención puede oscilar, por ejemplo, desde el 1 al 10% en peso, preferentemente desde el 3 al 8% en peso, basado en la composición total de la tinta. Este intervalo puede proporcionar la tinta con una completa satisfacción en saturación, densidad de color producido y fortaleza al desgaste, y también con una completa satisfacción en viscosidad y estabilidad de almacenamiento.

Los ejemplos utilizables de dispersante hidrófilo, para su uso la presente invención, pueden incluir resinas conocidas solubles en álcalis, útiles en tintas de pigmento con base acuosa. Una resina preferida soluble en álcalis actúa no solamente como dispersante de pigmentos sino también como aglutinante, y sirve para mantener la estabilidad de la dispersión de las partículas de pigmento dispersadas en una dispersión o tinta, y también para fijar las partículas de pigmento sobre un medio de grabación.

El dispersante es una resina soluble en una solución acuosa en la que está disuelto un álcali. Desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión, se prefiere el empleo de una resina en la que el peso molecular promedio en peso sea 50.000 o inferior, preferentemente 40.000 o inferior. Los dispersantes son copolímeros aleatorios, copolímeros de injerto, o copolímeros de bloque, cada uno de los cuales está compuesto de al menos dos monómeros seleccionados de derivados de estireno tales como estireno y α -metilestireno, derivados de vinilnaftaleno, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, ácido met(acrílico) y derivados de (met)acrilato de alquilo.

Los ejemplos de derivados de (met)acrilato de alquilo pueden incluir (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, 2-metilbutil (met)acrilato, 2-etilbutil (met)acrilato, 3-metilbutil (met)acrilato, 1,3-dimetilbutil (met)acrilato, (met)acrilato de pentilo, 3-pentil (met)acrilato, (met)acrilato de hexilo, 2-etilhexil (met)acrilato, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, 2-etoxietil acrilato, 3-etoxipropil acrilato, 2-etoxibutil acrilato, 3-etoxibutil acrilato, y dimetilaminoetil acrilato. Por otra parte, los ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos pueden incluir diésteres y semiésteres de ácidos dibásicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos teniendo 1 a 18 átomos de carbono. Además, los monómeros opcionalmente utilizables pueden abarcar (met)acrilamida, N-metilol (met)acrilamida, acrilamida de diacetona y otros.

Aunque no se impone ninguna limitación concreta en el agente alcalino empleado para solubilizar la resina dispersante en el medio acuoso, es adecuadamente utilizable un compuesto seleccionado, por ejemplo, del grupo que se compone de amoniaco, aminas orgánicas primarias, secundarias y terciarias (incluyendo compuestos heterocíclicos básicos conteniendo nitrógeno) e hidróxidos de metal alcalino. En la tinta, el contenido de tal agente alcalino puede variar, preferentemente, desde el 5 al 100% en peso, más preferentemente desde el 8 al 50% en peso, basado en el pigmento.

El medio acuoso para su uso en la presente invención puede ser, preferentemente, un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico miscible en agua. Como agua, se prefiere el uso de agua desionizada. El contenido de agua en la tinta puede oscilar, generalmente, desde el 10 al 70% en peso, siendo preferido un intervalo del 20 al 50% en peso.

Los ejemplos de disolvente orgánico miscible en agua pueden abarcar alcoholes alquílicos teniendo 1 a 4 átomos de carbono, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico; alquilenglicoles conteniendo 2 a 6 átomos de carbono por grupo alquileo, tal como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, 1,2,6-hexanotriol, tioglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; alquil éteres inferiores de alcoholes polihídricos, tales como glicerina, etilenglicol monometil (o etil) éter, dietilenglicol metil (o etil) éter, trietilenglicol monometil éter, trietilenglicol monoetil éter y trietilenglicol monobutil éter; N-metil-2-pirrolidona; 2-pirrolidona; y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

Para formula la tinta de la presente invención en una tinta que tenga valores físicos deseables, si se necesita se pueden incorporar uno o más de otros surfactantes, antiespumantes, conservantes y otros, además de los componentes descritos anteriormente. Además, la tinta conforme a la presente invención también puede contener urea, tiourea, etilen urea o un derivado de los mismos, como inhibidor del secado de la boquilla.

Como dispersador del pigmento en la preparación de la tinta se puede utilizar cualquier dispersador con tal que sea empleado comúnmente. Es un proceso representativo el ejecutar la dispersión en un dispersador conocido, por ejemplo, un molino de canicas vertical tal como un molino de bolas o molino de arena, un molino de canicas horizontal

ES 2 307 943 T3

tal como un DYNOMILL (marca registrada para un molino de canicas de alta velocidad), un molino de rodillo o un molino ultrasónico.

En la presente invención, el tamaño de partícula dispersada deseado del pigmento puede ser 150 nm o menor, en términos de tamaño de partícula promedio en vista de las propiedades de desarrollo de color de la tinta, tales como la densidad óptica y la saturación, calidad de impresión, y la sedimentación del pigmento en la tinta. Para obtener una dispersión de pigmento que tenga una distribución granulométrica deseada, se emplean los siguientes enfoques: reducir el tamaño del medio de molturación para el dispersador, aumentar velocidad de compactación del medio de molturación, hacer más prolongado el tiempo de procesamiento, hacer más lenta la velocidad de descarga, y conducir la clasificación por un filtro, un centrifugador u otro después de la molturación. Se pueden utilizar dos o más enfoques en combinación. Como todavía un enfoque adicional, también es posible utilizar un pigmento cuyo tamaño de partícula haya sido hecho más pequeño, con antelación, mediante un método conocido, por ejemplo molturación con sal.

La tinta de pigmento con base acuosa conforme a la presente invención es excelente en propiedades de desarrollo de color tales como la densidad de color y la saturación y magnífica en calidad de impresión, y es apropiada para grabación por chorro de tinta la cual ejecuta la grabación originando gotitas de tinta que vuelan desde la cabeza de impresión. También es apropiada como tinta para impresión tal como una tinta para huecograbado con base acuosa o tinta flexográfica con base acuosa, como colorante para papel, o como colorante con base acuosa tal como un agente de impresión textil para tela tejida.

Ejemplos

La presente invención será descrita a continuación más específicamente, basada en ejemplos y ejemplos comparativos específicos en los que todas las denominaciones de "parte" o "partes" y "%" están basadas en peso a menos que se indique específicamente otra cosa.

Ejemplo 1

(a) Preparación de una dispersión de pigmento

Como solución dispersante de pigmentos, se preparó una solución acuosa de resina mezclando una resina copolímero de estireno-ácido metacrílico-metacrilato de alquilo (índice de acidez: 97; peso molecular promedio en peso: aprox. 32.000; 100 partes) con butil celosolve (50 partes), butil carbitol (50 partes), hidróxido sódico (7 partes) y agua (143 partes), y después calentado y disolviendo la mezcla resultante a 80°C durante 5 horas. Utilizando pigmento de dimetil quinacridona (C.I. Pig. Rojo 122), se preparó una dispersión de pigmento rojo de una manera a la descrita a continuación.

pigmento de dimetil quinacridona	200 partes
solución dispersante obtenida como se describió antes	110 partes
agua desionizada	<u>390 partes</u>
	Total: 700 partes

Se combinaron las anteriores materias y se agitaron durante 2 horas en un disolventor. Después de confirmar que no contenía agregados de pigmento más tiempo, se condujo el tratamiento de dispersión a una velocidad circunferencial de 14 m/s, utilizando un dispersador horizontal con un medio volteador contenido en él, modelo "DYNOMIL 1.4 L ECM" [nombre comercial, fabricado por Shinmaru Enterprise Corporation; cuentas de zirconia (diámetro: 0'65 mm)]. El tratamiento de dispersión fue finalizado después de que fuese conducido durante 3 horas.

A la base de molienda resultante (600 partes) se añadió agua desionizada (540 partes), seguido por una agitación completa para formar una dispersión uniforme. La dispersión fue sometida a centrifugación (12.000 rpm, 20 minutos) para obtener una dispersión de pigmento, el contenido en pigmento de la cual fue del 15%. Se analizó la dispersión de pigmento para su tamaño de partícula medio, mediante un instrumento de medición del tamaño de partícula, modelo "N4" (nombre comercial, fabricado por Coulter Electronics Inc.). Se determinó que el tamaño de partícula medio era de 125 nm.

(b) Preparación de una tinta para impresoras de chorro de tinta

Añadida a la dispersión de pigmento descrita anteriormente (40 partes) fue una mezcla líquida (60 partes) constando de trietilenglicol monobutil éter (5 partes), glicerina (5 partes), "SURFYNOL 465" (nombre comercial, producto de Air Products and Chemicals Inc.; 0'5 partes), agua (48'2 partes), metanol (0'5 partes) y diestearato de polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 6.000) (0'8 partes). Posterior a un agitado completo, la mezcla fue filtrada a través de un filtro de membrana de 5 µm de tamaño de poro, para obtener una tinta magenta para impresoras de chorro de tinta.

ES 2 307 943 T3

Ejemplo 2

Se obtuvo una tinta magenta, para impresoras de chorro de tinta, de una manera similar al Ejemplo 1 excepto que se utilizó el producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) oleil éter y diisocianato de trimetilhexametileno en una cantidad de 0'5 partes en lugar de diestearato de polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 6.000).

Ejemplo Comparativo 1

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se preparó una tinta magenta libre de diestearato de polietilenglicol.

Ejemplo Comparativo 2

15 Se preparó una tinta magenta de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que se utilizó monoestearato de polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 6.000) (0'5 partes) en lugar de diestearato de polietilenglicol.

Ejemplo 3

(a) Preparación de una dispersión de pigmento

20 Utilizando un pigmento azo insoluble amarillo (C.I. Pig. Amarillo 74), se preparó una dispersión de pigmento amarillo.

25	pigmento azo amarillo insoluble	200 partes
	solución dispersante preparada en el Ejemplo 1	140 partes
	etilenglicol	65 partes
30	agua desionizada	245 partes
		Total: 650 partes

35 De una manera similar al Ejemplo 1(a), se combinaron y agitaron en un disolvedor los materiales descritos anteriormente, y se sometieron después a un tratamiento de dispersión durante 4 horas en un "DYNOMIL modelo 1.4 L ECM". A la base de molienda resultante (600 partes) se añadió agua desionizada (620 partes), seguido por una agitación completa para formar una dispersión uniforme. La dispersión fue sometida a centrifugación para obtener una dispersión de pigmento amarillo, el contenido en pigmento de la cual fue del 15%. Se analizó la dispersión de pigmento para su tamaño de partícula medio, mediante un instrumento de medición del tamaño de partícula, modelo "N4". Se determinó que el tamaño de partícula medio era de 120 nm.

(b) Preparación de una tinta para impresoras de chorro de tinta

45 De una manera similar al Ejemplo 1(b), fue añadida a la dispersión de pigmento amarillo descrita anteriormente (40 partes) una mezcla líquida (60 partes) constando de trietilenglicol butil éter (5 partes), glicerina (10 partes), "SURFYNOL 465" (nombre comercial, producto de Air Products and Chemicals Inc.; 0'5 partes), agua (43'2 partes), metanol (0'5 partes) y el producto de reacción (0'8 partes) entre polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 2.200) oleil éter y 2,6-diisocianatocaproato de isocianatoetilo. Posterior a un agitado completo, la mezcla fue filtrada a través de un filtro de membrana de 5 μm de tamaño de poro, para obtener una tinta amarilla para impresoras de chorro de tinta.

Ejemplo Comparativo 3

55 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se preparó una tinta amarilla libre de diestearato de polietilenglicol.

Ejemplo Comparativo 4

60 Se preparó una tinta amarilla de una manera similar al Ejemplo 3, excepto que se utilizó monoestearato de polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 6.000) (0'5 partes) en lugar de diestearato de polietilenglicol.

65

ES 2 307 943 T3

Ejemplo 4

(a) Preparación de una dispersión de pigmento

5 Utilizando un pigmento ftalocianina azul (C.I. Pig. Azul 15:3), se preparó una dispersión de pigmento azul.

	pigmento ftalocianina azul	200 partes
10	solución dispersante preparada en el Ejemplo 1	110 partes
	etilenglicol	70 partes
	agua desionizada	<u>320 partes</u>
15		Total: 700 partes

20 De una manera similar al Ejemplo 1(a), se combinaron y agitaron en un disolventor los materiales descritos anteriormente, y se sometieron después a un tratamiento de dispersión durante 2 horas en un "DYNOMIL modelo 1.4 L ECM". A la base de molienda resultante (600 partes) se añadió agua desionizada (530 partes), seguido por una agitación completa para formar una dispersión uniforme. La dispersión fue sometida a centrifugación para obtener una dispersión de pigmento azul, el contenido en pigmento de la cual fue del 15%. Se analizó la dispersión de pigmento para su tamaño de partícula medio, mediante el instrumento de medición del tamaño de partícula, modelo "N4". Se determinó que el tamaño de partícula medio era de 125 nm.

25

(b) Preparación de una tinta para impresoras de chorro de tinta

30 De una manera similar al Ejemplo 1(b), fue añadida a la dispersión de pigmento azul obtenida anteriormente (40 partes) una mezcla líquida (60 partes) constando de alcohol isopropílico (5 partes), glicerina (15 partes), "SURFYNOL 465" (nombre comercial, producto de Air Products and Chemicals Inc.; 1'0 partes), agua (38'4 partes) y un producto de reacción (0'6 partes) entre polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: aprox. 1.300) cetil éter y diisocianato de tetrametilxilileno. Posterior a un agitado completo, la mezcla fue filtrada a través de un filtro de membrana de 5 µm de tamaño de poro, para obtener una tinta ciano para impresoras de chorro de tinta.

35

Ejemplo Comparativo 5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se preparó una tinta ciano libre de diestearato de polietilenglicol.

40

Evaluación/Categoría de las tintas para impresoras de chorro de tinta

45 En la Tabla 1 se muestran los tamaños de partícula promedios de los pigmentos dispersados en las tintas de pigmento obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, y apropiadas para su uso con impresoras de chorro de tinta. Las tintas obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos fueron llenadas por separado en cartuchos de tinta, y se ejecutó una impresión sólida sobre papel plano ("Xerox 4024", nombre comercial; producto de Fuji Xerox Co. Ltd.) mediante una impresora de chorro de tinta ("PICTY 400", nombre comercial; fabricada por NEC Corporation). Después de dejar durante un día en una habitación, se midieron las densidades ópticas, de las impresiones sobre papel plano, mediante un "Macbeth RD-914" (nombre comercial; fabricado por Macbeth AG). También se midieron las impresiones sobre papel plano mediante un medidor cromático ("CR-321", nombre comercial; fabricado por Minolta Camera Co. Ltd.), y a partir de sus valores a* y valores b* se calcularon los valores c* de saturación. Además, se imprimieron líneas rectas verticales y horizontales. Sus definiciones de impresión fueron observadas visualmente para clasificar las impresiones por calidad. En la Tabla 1 se muestran los resultados de evaluación/categoría.

55

60

65

ES 2 307 943 T3

TABLA 1

	Tamaño de partícula medio (nm)	Densidad óptica	Saturación	Definición de la impresión
Ejemplo 1	120	1'38	60'4	B
Ejemplo 2	122	1'34	59'4	B
Ejemplo Comparativo 1	122	1'19	56'5	B
Ejemplo Comparativo 2	123	1'09	53'9	B
Ejemplo 3	117	1'10	85'7	B
Ejemplo Comparativo 3	118	1'05	85'5	B
Ejemplo Comparativo 4	120	1'04	85'5	B
Ejemplo 4	124	1'16	45'1	B
Ejemplo Comparativo 5	125	1'07	40'2	B

Clasificación de la definición de la impresión:

A: Excelente

B: Buena

C: Pobre

Como es evidente a partir de la Tabla 1, las tintas de los Ejemplos 1 y 2 proporcionaron una densidad óptica y saturación altas, y también una excelente calidad de impresión. Con la tinta del Ejemplo Comparativo 1, que no contenía ningún compuesto hidrófilo de tipo "A-B-A", y la tinta del Ejemplo Comparativo 2, que empleaba el surfactante no iónico de tipo monoéster de alquilo, no fueron suficientes ni la densidad ni la saturación. Son también evidentes efectos ventajosos similares con respecto a las tintas amarilla y ciano de los Ejemplos 3 y 4. Se aprecia, por lo tanto, que las tintas conforme a la presente invención son buenas en saturación y densidad, y excelentes en calidad de impresión sobre papel plano.

Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar tintas de pigmento con base acuosa, buenas en saturación y densidad, y excelentes en calidad de impresión sobre papel plano.

REIVINDICACIONES

- 5 de 1. Una tinta de pigmento con base acuosa, **caracterizada** porque dicha tinta de pigmento con base acuosa consta
- (a) un pigmento;
 - 10 (b) un copolímero aleatorio, copolímero de injerto o copolímero de bloque como dispersante hidrófilo, el cual está compuesto de al menos dos monómeros seleccionados de derivados de estireno, derivados de vinilnftaleno, ésteres de ácidos carboxílicos α ,b-etilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos, ácido met(acrílico) y derivados de (met)acrilato de alquilo;
 - (c) un medio acuoso;
 - 15 (d) un agente alcalino para solubilizar dicho dispersante hidrófilo en dicho medio acuoso; y
 - (e) un compuesto hidrófilo que tiene una unidad estructural de “cadena molecular hidrófoba-cadena molecular hidrófila-cadena molecular hidrófoba” en una estructura del mismo, en donde dicha cadena molecular hidrófila tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 100.000.
 - 20
2. La tinta de pigmento con base acuosa conforme a la reivindicación 1, en donde cada una de dichas cadenas moleculares hidrófobas es una cadena molecular hidrófoba que tiene un peso molecular promedio en peso de 70 a 10.000, y seleccionada del grupo que se compone de grupos alifáticos, grupos alicíclicos, grupos hidrocarburo aromáticos y grupos de compuestos heterocíclicos, y poliéteres, polioéteres, poliésteres, poliamidas, poliuretanos y poliureas conteniendo tales grupos hidrófobos; y dicha cadena molecular hidrófila es una cadena molecular hidrófila conteniendo grupos hidrófilos seleccionados del grupo que se compone de grupos hidrófilos no iónicos seleccionados de grupos éter, grupos hidroxilo y grupos amida de ácido, grupos hidrófilos aniónicos seleccionados de grupos carboxilo, grupos sulfónicos, grupos éster sulfato, grupos éster fosfato o grupos de sales neutralizadas de tales grupos hidrófilos aniónicos, y grupos hidrófilos catiónicos seleccionados de grupos amino primarios a terciarios, grupos amonio cuaternario, grupos piridinio o grupos de sales neutralizadas de tales grupos hidrófilos catiónicos.
3. La tinta de pigmento con base acuosa conforme a la reivindicación 1, en donde dicho compuesto hidrófilo es al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de:
- 35 diestearato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000),
 - dioleato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000),
 - 40 dibehenato de copolímero aleatorio (peso molecular: aprox. 13.000) de oxietileno-oxipropileno (relación en peso: 75:25),
 - di(2-naftoato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.500),
 - 45 di(N-(1-naftil)ftalamato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.500),
 - diesteariluretano de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000),
 - di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) estearil éter,
 - 50 di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) behenil éter,
 - di(butanotetracarboxilato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 4.000) octilfenil éter,
 - 55 un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 1.800) cetil éter y diisocianato de hexametileno,
 - un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 1.300) cetil éter y diisocianato de tetrametilxilileno,
 - 60 un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) oleil éter y diisocianato de trimetilhexametileno,
 - un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) oleil éter y 2,6-diisocianatocaproato de isocianatoetilo,
 - 65 un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 2.200) oleil éter y compuesto de 2,6-diisocianatocaproato de isocianatoetilo-compuesto de etilenglicol uretano (relación molar: 2:1),

ES 2 307 943 T3

un producto de reacción entre un copolímero de bloque polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno (peso molecular: aprox. 16.000) y diisocianato de hexametileno,

5 un producto de reacción entre un copolímero de bloque polioxietileno-polioxipropileno-etilendiamina-polioxipropileno-polioxietileno (peso molecular: aprox. 16.000) e isocianato de 1-naftilo,

di(piromelitato) de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) estearil éter,

10 di(sulfoftalato) sódico de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) estearil éter,

estearato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) estearil éter,

15 un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) estearil éter y estearil uretano,

behenato de polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) behenil éter,

un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 6.000) cetil éter y estearil uretano, y

20 un producto de reacción entre polietilenglicol (peso molecular: aprox. 10.000) oleil éter y estearil uretano.

4. La tinta de pigmento con base acuosa conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido de dicho compuesto hidrófilo es del 0'1 al 2% en peso basado en la cantidad total de dicha tinta.

25 5. La tinta de pigmento con base acuosa conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho agente alcalino es un compuesto seleccionado del grupo que se compone de amoníaco, aminas orgánicas primarias, secundarias y terciarias, e hidróxidos de metal alcalino.

30 6. La tinta de pigmento con base acuosa conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 5, la cual es para su uso en grabación por chorro de tinta.

7. Un método de grabación de imágenes **caracterizado** porque se emplea una tinta de pigmento con base acuosa, conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 6, para grabar una imagen.

35 8. Un sistema de grabación de imágenes **caracterizado** porque en él está cargada una tinta de pigmento con base acuosa conforme a alguna de las reivindicaciones 1 a 6.

9. El sistema de grabación de imágenes conforme a la reivindicación 8, el cual es una impresora de chorro de tinta.

40

45

50

55

60

65