



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 887**

51 Int. Cl.:
C09B 57/00 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830162 .1**
96 Fecha de presentación : **28.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1960476**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Compuestos de dicetopirrol-pirrol.**

30 Prioridad: **28.11.2005 EP 05111360**
19.12.2005 US 751551 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73 Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es: **Deroover, Geert**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 887 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de dicetopirrol-pirrol

- 5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de dicetopirrol-pirrol y dispersiones de pigmentos, tintas de inyección por chorro y capas recubiertas que usan estos compuestos.

Antecedentes de la técnica

- 10 Las dispersiones de pigmentos se preparan usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia para promover la formación y estabilización de una dispersión de partículas de pigmento en un medio de dispersión. Los dispersantes generalmente son materiales tensioactivos que tienen una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante sustancialmente reduce la energía de dispersión requerida. Las partículas de pigmento
15 dispersadas pueden tener una tendencia a reaglomerar después de la operación de dispersión, debido a fuerzas de atracción mutuas. El uso de dispersantes también contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmento.

- El dispersante tiene que cumplir requisitos particularmente altos cuando se usa para tintas de inyección por chorro. Una dispersión inadecuada se manifiesta como viscosidad aumentada en sistemas líquidos, pérdida de brillo y/o
20 desplazamientos del tono. Además, se requiere una dispersión particularmente buena de las partículas de pigmento para asegurar un paso no impedido de las partículas de pigmento a través de las boquillas del cabezal de impresión, que habitualmente sólo tienen unos pocos micrómetros de diámetro. Además, debe evitarse la aglomeración de partículas de pigmento y el bloqueo asociado de las boquillas de impresión en los periodos de espera de la impresora.

- 25 Los dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula grupos denominados de anclaje, que se adsorben en los pigmentos a dispersar. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas compatibles con el medio de dispersión, estabilizando de este modo las partículas de pigmento en el medio de dispersión. Los dispersantes poliméricos típicos incluyen dispersantes de copolímero en bloque y copolímero de injerto.

- En tintas de inyección por chorro acuosas, los dispersantes poliméricos generalmente contienen grupos de anclaje hidrófobos que muestran una alta afinidad por la superficie del pigmento y cadenas poliméricas hidrófilas para
35 estabilizar los pigmentos en el medio de dispersión acuoso.

- La preparación de dispersiones de buena estabilidad térmica con partículas submicrónicas es más difícil para tintas de inyección por chorro no acuosas, tales como tintas de inyección por chorro endurecibles por radiación, basadas en aceite y basadas en disolvente. Los pigmentos son especialmente difíciles de dispersar cuando tiene una
40 superficie no polar.

- Estos problemas han conducido al diseño de dispersantes poliméricos muy específicos en los que los grupos de anclaje son derivados de pigmento. Por ejemplo, el documento EP 0763378 A (TOYO INK) describe una composición de pigmentos que comprende un agente de dispersión de pigmentos de tipo no acuoso que tiene una parte que tiene alta afinidad con un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en
45 un colorante orgánico, antraquinona y acridona solamente en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero seleccionado de un polímero de uretano lineal y un polímero acrílico lineal y un pigmento.

- Otro enfoque para dispersar pigmentos con superficies no polares en medio de dispersión no acuoso es cambiar la superficie a una superficie más polar por adición de compuestos conocidos como sinergistas de dispersión. Un
50 sinergista de dispersión es un compuesto que promueve la adsorción del dispersante polimérico en la superficie del pigmento. Se sugiere que el sinergista debería poseer la estructura de pigmento sustituida por uno o más grupos de ácido sulfónico o sales de amonio del mismo.

- El documento US 4461647 (ICI) describe una dispersión de un pigmento en un líquido orgánico que contiene un compuesto disazo asimétrico insoluble en agua que comprende un grupo divalente central sin sustituyentes ácidos e
55 iónicos distintos enlazados a través de grupos azo con dos grupos finales monovalentes caracterizados por que un grupo final, el primero, está sin sustituyentes ácidos e iónicos distintos y el otro grupo final, el segundo, porta un grupo de sal de ácido de amonio sustituida único.

- El documento US 4057436 (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos usando agentes de dispersión resinosos o poliméricos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado en el que
60 existen entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos tres cadenas unidas al átomo N del ión de amonio sustituido.

- El documento US 6641655 (AVECIA) describe el uso de una sal de amonio dicuaternaria de un ácido coloreado como agente de fluidización en el que el catión de amonio dicuaternario contiene dos o más átomos de nitrógeno.

Aunque estos sinergistas de dispersión funcionan de forma apropiada para algunos pigmentos, muchos otros pigmentos no pueden dispersarse a una calidad aceptable en un medio no acuoso. Este es el caso para pigmentos de dicetopirrol-pirrol, para los que es difícil obtener dispersiones de pigmentos no acuosos estables, especialmente tintas de inyección por chorro no acuosas estables.

El documento US 6821334 (DAINICHISEIKA COLOR) describe una modificación de superficie de los pigmentos de dicetopirrol-pirrol C.I. Pigmento Rojo 254 y C.I. Pigmento Rojo 255. Las partículas sulfonadas son fácilmente dispersables como una dispersión de pigmentos acuosos, pero no se proporcionan detalles sobre su rendimiento en dispersiones de pigmentos no acuosos.

El documento US 20040122130 (CHANG ET AL.) describe una composición de tinta de chorro de tinta de tipo pigmento fotoendurecible que contiene Pigmento Rojo 254 pero la tinta requiere la presencia de agua y un tensioactivo reactivo.

El documento EP 224445 A (CIBA) describe dispersiones de pigmentos de pirrolo-pirrol con sinergistas de dispersión que comprenden grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico, grupos fosfato y sales de los mismos en el anillo fenilo del pigmento de pirrolo-pirrol del que deriva.

El documento JP 2004067714 (TORAY INDUSTRIES) describe dispersiones de pigmento que incluyen sinergistas de dispersión que comprenden grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico y sales de los mismos en el anillo fenilo del pigmento de pirrolo-pirrol del que derivan.

El documento JP 2003346926 (TOYO INK) describe un colorante de sensibilización para conversión fotoeléctrica usado en una celda de conversión fotoeléctrica sensibilizada para colorante en la que el colorante de sensibilización es un compuesto de dicetopirrol-pirrol sustituido en ambos átomos de nitrógeno con un resto orgánico monovalente.

Para obtener una calidad de imagen consistente, las tintas de inyección por chorro requieren una estabilidad de dispersión capaz de soportar altas temperaturas (por encima de 60 °C) durante el transporte de la tinta a un cliente, inyectarse a temperaturas elevadas y cambios en el medio de dispersión de la tinta de chorro de tinta durante su uso, por ejemplo, evaporación del disolvente y concentraciones crecientes de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

Por lo tanto, es altamente deseable fabricar tintas de inyección por chorro pigmentadas que usan pigmentos de dicetopirrol-pirrol en un medio no acuoso que muestren una alta calidad y estabilidad de dispersión.

El documento DE 10106147 se refiere a preparaciones de pigmento que usan un sinergista de dispersión. Se describe entre otros un dique para dispersantes de pigmento de pirrolo-pirrol que porta un grupo de ácido alcanico unido a sulfamida en uno o ambos nitrógenos del cromóforo.

Objetos de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos compuestos de dicetopirrol-pirrol.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar dispersiones de pigmento no acuoso que muestran alta calidad y estabilidad de dispersión.

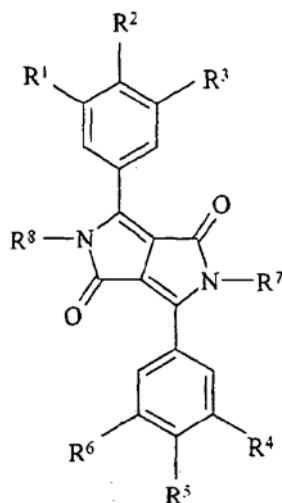
Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar tintas de inyección por chorro no acuosas que producen imágenes de alta calidad de imagen con una alta densidad óptica.

Objetos adicionales de la invención resultaran evidentes a partir de la descripción posterior en este documento.

Sumario de la invención

Se ha descubierto sorprendentemente que se obtuvieron dispersiones de pigmento de dicetopirrol-pirrol no acuosas de alta calidad y estabilidad de dispersión usando un compuesto de dicetopirrol-pirrol que tiene un grupo en el átomo de nitrógeno de la estructura de cromóforo básica de dicetopirrol-pirrol que contenía dos funciones de ácido carboxílico, mientras que los compuestos de dicetopirrol-pirrol que contenían un grupo con solamente una función de ácido carboxílico o ácido sulfónico dieron resultados inferiores.

Se ha realizado objetos de la presente invención con un compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo fenilo, un grupo ciano y un grupo ácido; R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano; y caracterizados por que uno de R^7 y R^8 es un grupo que comprende dos funciones ácidas mientras el otro de R^7 y R^8 representa hidrógeno.

También se realizaron objetos de la presente invención con una dispersión de pigmento no acuosa que comprende el compuesto de la Fórmula (I) como una sinergista de dispersión.

También se realizaron objetos de la presente invención con un método para formar una dispersión de pigmento que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I);
- (b) transformar al menos uno de las dos funciones ácidas del grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 del compuesto de dicetopirrolo-pirrol en un grupo sal; y
- (c) mezclar el compuesto dicetopirrolo-pirrol con un pigmento en un medio de dispersión.

Se harán evidentes objetos adicionales de la invención a partir de la descripción posterior en el presente documento.

Descripción de la invención

Definiciones

El término "colorante", como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a tintes y pigmentos.

El término "tinte", como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o mas en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales relacionadas.

El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporada en el presente documento por referencia, en forma de un agente de coloración que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales relacionadas, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l del mismo.

El término "C.I." se usa en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura para Índice de Color.

El término "cristal mixto", que es sinónimo de "solución sólida", como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a una mezcla sólida y homogénea de dos o más constituyentes, que puede variar en la composición entre ciertos límites y que permaneces homogéneas.

El término "dispersión de pigmento no acuosa" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere a un dispersión de pigmento que no contiene, o apenas contiene agua, es decir menos del 5 % en peso basado en la dispersión del pigmento.

El término "radiación actínica" como se usa en la descripción de la presente invención, se refiere a radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

5 El término "factor de separación espectral" como se usa en la descripción de la presente invención significa se refiere al valor obtenido calculando el valor de la absorbancia máxima A_{\max} (medido a una longitud de onda λ_{\max}) en relación a la absorbancia de referencia A_{ref} determinada a una longitud de onda mayor λ_{ref} .

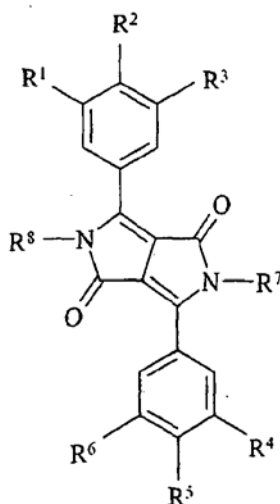
La abreviatura "SSF" se usa en la descripción de la presente invención para factor de separación espectral.

10 El término "alquilo" se refiere a todas las posibles variantes para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y butilo terciario; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo, etc.

15 El término "grupo carboxilo" como se usa en la descripción de la presente invención se refiere al grupo funcional de ácido carboxílico, es decir -COOH. También se conoce como grupo carboxi.

Compuestos de dicetopirrol-pirrol

20 La sinergista de dispersión que se usa en las dispersiones de pigmento es un compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I)

25 en la que

R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo ciano y un grupo ácido;

30 R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano; y se caracterizan porque uno de R^7 y R^8 es un grupo que comprende dos funciones ácidas mientras que el otro de R^7 y R^8 representa hidrógeno.

35 En una realización, el grupo ácido para R^1 , R^2 y/o R^3 en el compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) es un grupo carboxilo. En una realización preferida, R^1 y R^3 representan un grupo carboxilo y R^2 representa hidrógeno.

40 En otra realización, R^1 , R^2 y R^3 en el compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano.

En una realización, R^1 , R^3 , R^4 y R^6 en el compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) representan hidrógeno.

45 En una realización preferida, R^1 , R^3 , R^4 y R^6 en el compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) representan hidrógeno y R^2 y R^5 representan un átomo de cloro.

En una realización preferida, R^1 , R^3 , R^4 y R^6 en el compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) representan hidrógeno y R^2 y R^5 representan un grupo fenilo.

- 5 En una realización preferida, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 en el compuesto de compuesto de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I) representan todos hidrógeno.

10 En una realización preferida, el grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo de ácido alcanoico, un grupo de ácido alicíclico, un grupo de ácido heterocíclico, un grupo de ácido heteroaromático y un grupo de ácido aromático. Más preferiblemente, el grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 es un grupo de ácido aromático seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo de ácido ftálico, un grupo de ácido isoftálico o un grupo de ácido tereftálico

15 El grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 puede estar unido directamente al átomo de nitrógeno del compuesto de dicetopirrol-pirrol o puede estar unido a través de un grupo de enlace que contiene 1 o más átomos de carbono. El grupo de enlace contiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 y lo más preferido de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización preferida el grupo de enlace es una cadena lineal de 1 o más átomos de carbono, en la que algunos de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un heteroátomo.

20 Una combinación de tipos diferentes de grupo ácidos, tales como ácido sulfónico y ácido fosfórico también puede usarse de manera ventajosa.

25 En una realización preferida, el grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 contiene preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 14 y lo más preferido de 4 a 9 átomos de carbono.

En la preparación de dispersiones de pigmento, puede ser ventajoso preparar al menos una sal de la función ácida, preferiblemente de ambas funciones ácidas del grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 . El método para formar una dispersión de pigmento comprende las etapas de:

- 30 (a) proporcionar un compuesto de dicetopirrol-pirrol como se ha definido en la Fórmula (I);
 (b) transformar al menos uno de las dos funciones ácidas del grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 del compuesto de dicetopirrol-pirrol en un grupo salino; y
 35 (c) mezclar el compuesto de dicetopirrol-pirrol con un pigmento en un medio de dispersión. Después, la carga del anión ácido se compensa por un catión. El catión puede ser un catión inorgánico seleccionado entre el grupo que consiste en los metales Ia y IIa en la tabla de Mendeleiev. En una realización preferida el catión es Li^+ .

El catión también puede ser un catión orgánico. Un catión preferido es un grupo amonio y un amonio sustituido.

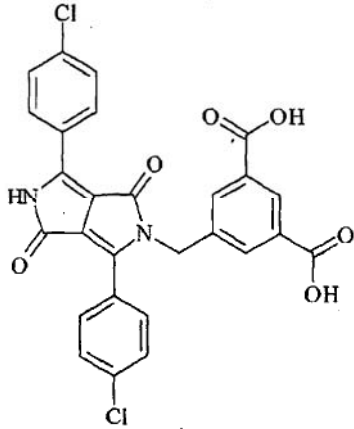
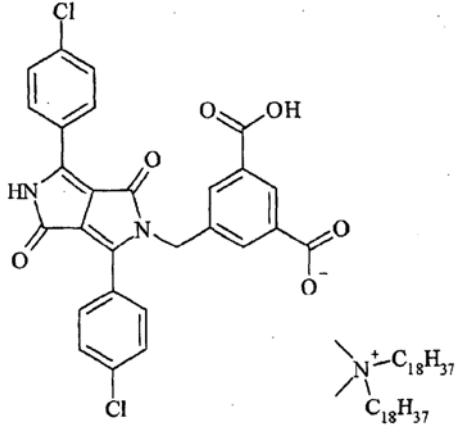
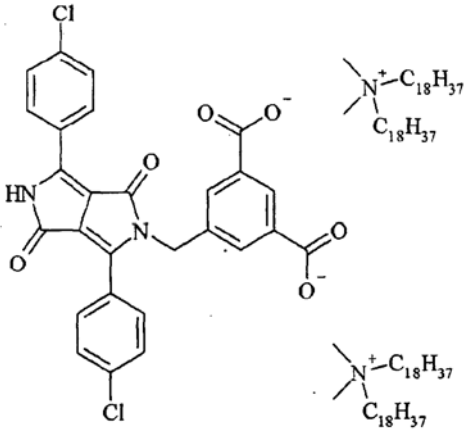
40 En una realización preferida el catión se selecciona entre los cationes amonio sustituidos descritos en los documentos US 4461647 (ICI), US 4057436 (ICI) y US 6641655 (AVECIA) incorporados en el presente documento por referencia.

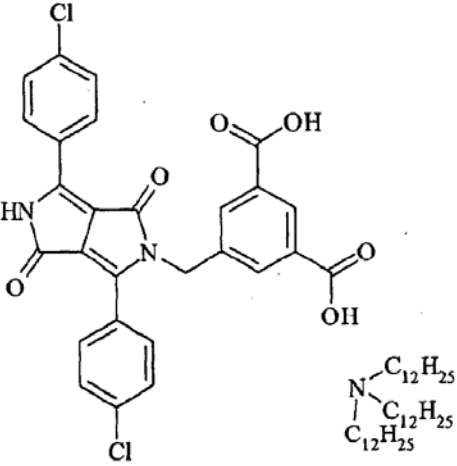
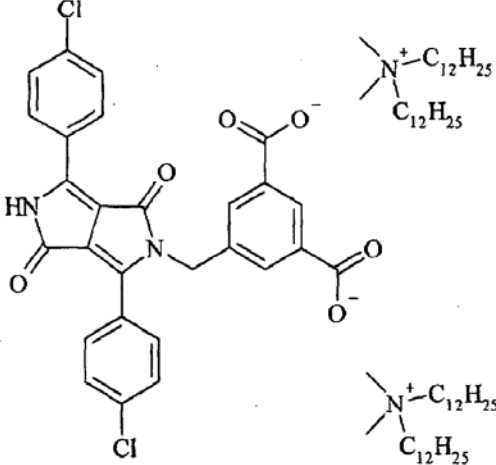
45 Los cationes particularmente preferidos incluyen los grupos amonio sustituidos seleccionados entre el grupo que consiste en $+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, $+NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, $+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, $+NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, $+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, $+NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})$, $+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$, $+NH(CH_3)_2(C_8H_{17})$, $+NH(C_8H_{17})_3$, $+NH(C_{10}H_{21})_3$, $+NH(C_{12}H_{25})_3$ y $+NH(C_{18}H_{35})_3$.

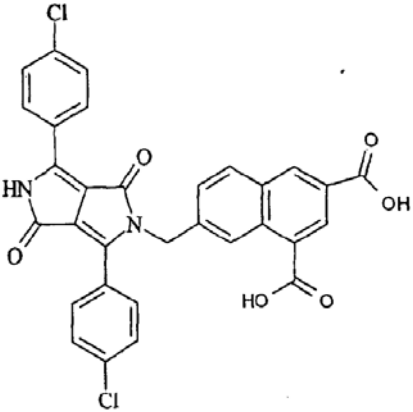
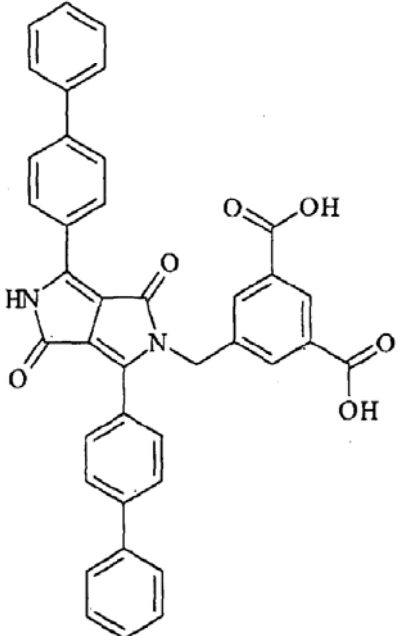
Los compuestos de dicetopirrol-pirrol adecuados como dispersiones sinérgicas incluyen los que se describen en la Tabla 1.

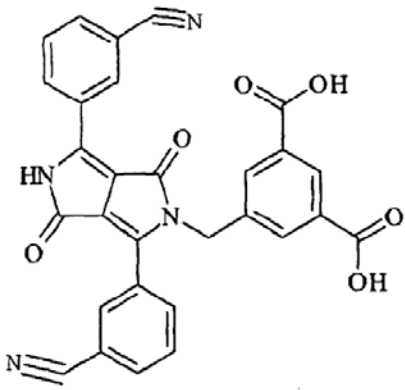
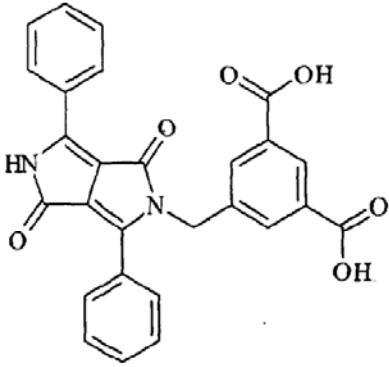
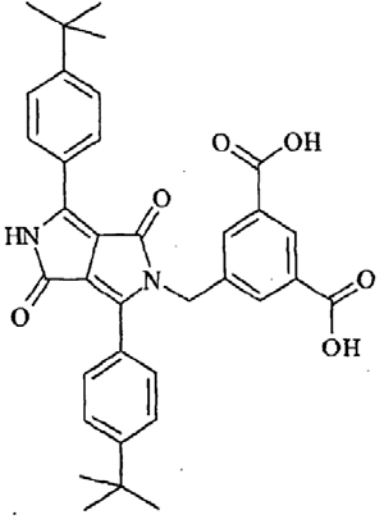
50

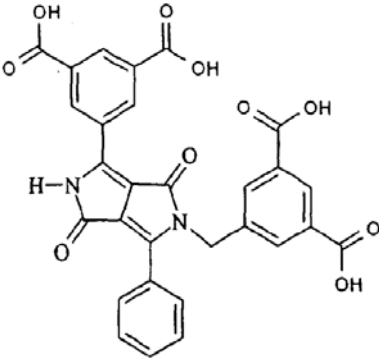
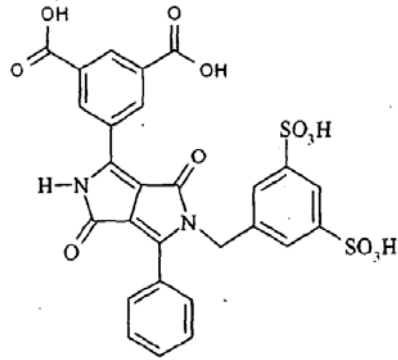
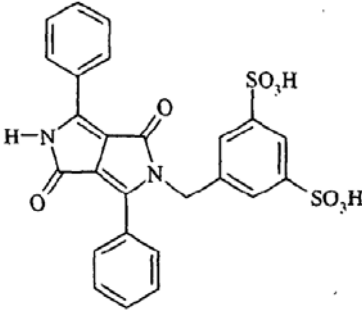
Tabla 1

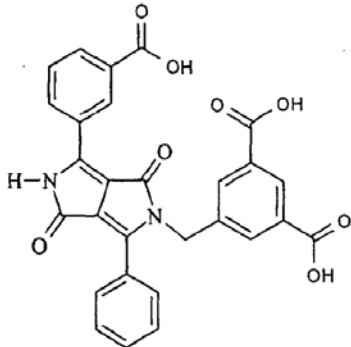
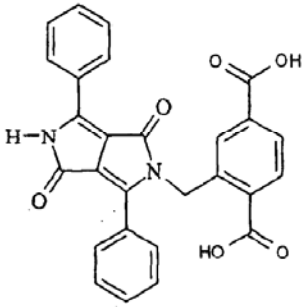
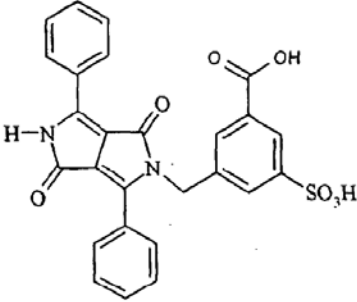
Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-1	
DPC-2	
DPC-3	

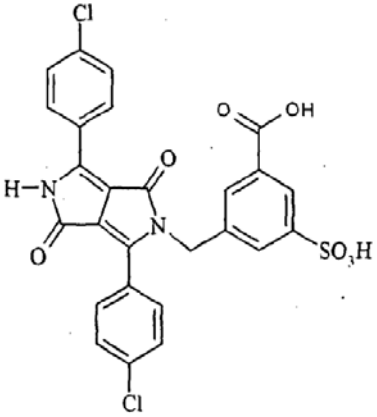
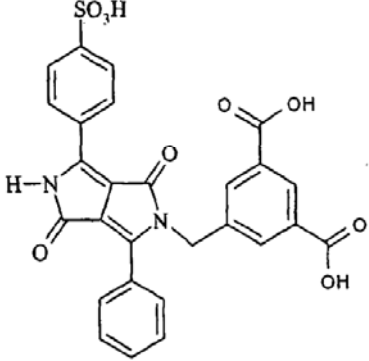
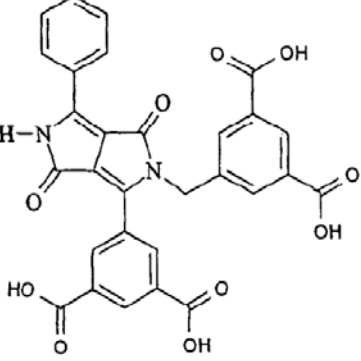
Dispersión sinérgica	Estructura Química
<p>DPC-4</p>	 <p>The structure of DPC-4 consists of a central imidazole ring. One nitrogen of the imidazole is substituted with a 4-chlorophenyl group. The other nitrogen is substituted with a 2-(4-chlorophenyl)ethyl group. The 2-position of the imidazole ring is substituted with a 3,5-dicarboxybenzyl group. The two carboxylic acid groups on this benzene ring are shown in their protonated form (COOH). To the right of the main structure, there is a separate diagram of a trimethyl dodecylammonium cation, represented as a central nitrogen atom bonded to three methyl groups and one dodecyl chain (C₁₂H₂₅), with a positive charge (+).</p>
<p>DPC-5</p>	 <p>The structure of DPC-5 is identical to DPC-4, but the two carboxylic acid groups on the benzene ring are shown in their deprotonated form (COO⁻). To the right of the main structure, there is a separate diagram of a trimethyl dodecylammonium cation, represented as a central nitrogen atom with a positive charge (+) bonded to three methyl groups and one dodecyl chain (C₁₂H₂₅).</p>

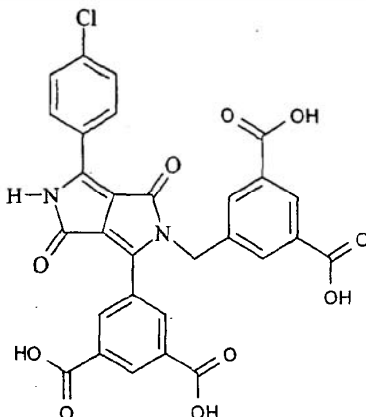
Dispersión sinérgica	Estructura Química
<p>DPC-6</p>	 <p>The chemical structure of DPC-6 features a central imidazole ring system. The imidazole ring is substituted at the 2-position with a 4-chlorophenyl group, at the 4-position with another 4-chlorophenyl group, and at the 5-position with a methylene group (-CH₂-) that is further attached to a naphthalene ring system. The naphthalene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 1 and 8 positions.</p>
<p>DPC-7</p>	 <p>The chemical structure of DPC-7 features a central imidazole ring system. The imidazole ring is substituted at the 2-position with a 4-phenylphenyl group, at the 4-position with a 4-phenylphenyl group, and at the 5-position with a methylene group (-CH₂-) that is further attached to a benzene ring. This benzene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 1 and 3 positions.</p>

Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-8	 <p>The chemical structure of DPC-8 features a central imidazole ring system. The 2-position of the imidazole is substituted with a benzene ring that has a cyano group (-C≡N) at the para position. The 4-position of the imidazole is substituted with another benzene ring, also with a cyano group (-C≡N) at the para position. The 5-position of the imidazole is substituted with a methylene group (-CH₂-) which is further connected to a benzene ring. This benzene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 3 and 4 positions.</p>
DPC-9	 <p>The chemical structure of DPC-9 features a central imidazole ring system. The 2-position of the imidazole is substituted with a phenyl ring. The 4-position of the imidazole is substituted with another phenyl ring. The 5-position of the imidazole is substituted with a methylene group (-CH₂-) which is further connected to a benzene ring. This benzene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 3 and 4 positions.</p>
DPC-10	 <p>The chemical structure of DPC-10 features a central imidazole ring system. The 2-position of the imidazole is substituted with a benzene ring that has a tert-butyl group (-C(CH₃)₃) at the para position. The 4-position of the imidazole is substituted with another benzene ring, also with a tert-butyl group (-C(CH₃)₃) at the para position. The 5-position of the imidazole is substituted with a methylene group (-CH₂-) which is further connected to a benzene ring. This benzene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 3 and 4 positions.</p>

Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-11	 <chem>O=C(O)c1cc(C2=C(C(=O)N2)C(=O)c3ccccc3)cc(C(=O)O)c1Cc4cc(C(=O)O)cc(C(=O)O)c4</chem>
DPC-12	 <chem>O=C(O)c1cc(C2=C(C(=O)N2)C(=O)c3ccccc3)cc(C(=O)O)c1Cc4cc(S(=O)(=O)O)cc(S(=O)(=O)O)c4</chem>
DPC-13	 <chem>O=C1NC(=O)c2ccccc2N1Cc3cc(S(=O)(=O)O)cc(S(=O)(=O)O)c3</chem>

Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-14	 <p>The chemical structure of DPC-14 features a central imidazole ring system. The imidazole ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a benzyl group at the 4-position. The benzyl group is further substituted with a 3,5-dicarboxyphenyl ring. The imidazole ring also has a hydrogen atom on the nitrogen at the 1-position and a carbonyl group at the 3-position. Additionally, a 4-carboxyphenyl group is attached to the 5-position of the imidazole ring.</p>
DPC-15	 <p>The chemical structure of DPC-15 features a central imidazole ring system. The imidazole ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a benzyl group at the 4-position. The benzyl group is further substituted with a 3,5-dicarboxyphenyl ring. The imidazole ring also has a hydrogen atom on the nitrogen at the 1-position and a carbonyl group at the 3-position. Additionally, a phenyl group is attached to the 5-position of the imidazole ring.</p>
DPC-16	 <p>The chemical structure of DPC-16 features a central imidazole ring system. The imidazole ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a benzyl group at the 4-position. The benzyl group is further substituted with a 3-carboxy-5-sulfonophenyl ring. The imidazole ring also has a hydrogen atom on the nitrogen at the 1-position and a carbonyl group at the 3-position. Additionally, a phenyl group is attached to the 5-position of the imidazole ring.</p>

Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-17	 <chem>O=C1NC(C2=CC=C(C=C2)Cl)C(C3=CC=C(C=C3)Cl)N1Cc4ccc(cc4C(=O)O)S(=O)(=O)O</chem>
DPC-18	 <chem>O=C1NC(C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)O)C3=CC=CC=C3N1Cc4cc(cc4C(=O)O)C(=O)O</chem>
DPC-19	 <chem>O=C1NC(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3N1Cc4cc(cc4C(=O)O)C(=O)O</chem>

Dispersión sinérgica	Estructura Química
DPC-20	

El grupo de amonio sustituido también puede representarse químicamente como una amina con el hidrógeno unido al anión carboxilato. Éste se ilustra mediante la estructura DPC-4 de la [Tabla 1](#).

5 La sinergista de dispersión se añade preferiblemente en una cantidad entre 0,1 y 20 % en peso basada en el peso del pigmento.

10 El sinergista debería ser adicional a la cantidad de dispersante polimérico. La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse de manera experimental. Típicamente, la proporción % en peso de dispersante polimérico/% en peso de sinergista de dispersión se selecciona de 2:1 a 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

15 Dispersiones de pigmento

La dispersión pigmentada no acuosa preferiblemente contiene al menos cuatro componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante, (iii) un compuesto de dicetopirrol-pirrol como un sinergista de dispersión y (iv) un medio de dispersión.

20 La dispersión de pigmento no acuoso contiene al menos un compuesto de dicetopirrol-pirrol como un sinergista de dispersión, pero puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para obtener mejor estabilidad de dispersión.

La dispersión de pigmento no acuoso puede contener también adicionalmente un tensioactivo.

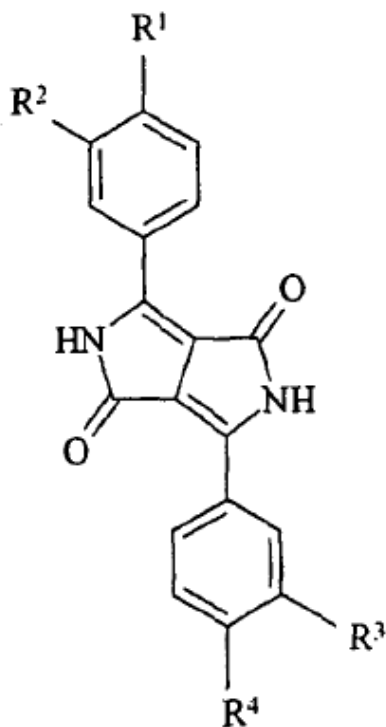
25 La dispersión de pigmento no acuoso puede contener al menos un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla debido a su capacidad para ralentizar la velocidad de evaporación de la tinta.

30 La dispersión de pigmento no acuoso es preferiblemente una tinta de chorro de tinta seleccionada del grupo que consiste en una tinta de chorro de tinta pigmentada endurecible, basada en disolvente orgánico y basada en aceite. La tinta de chorro de tinta pigmentada endurecible es preferiblemente endurecible por radiación. La viscosidad de la tinta de chorro de tinta pigmentada es preferiblemente menor de 100 mPa.s a 30 °C. La viscosidad de la tinta de chorro de tinta pigmentada es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menor de 15 mPa.s y más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y una temperatura de inyección entre 10 y 70 °C.

35 La dispersión de pigmento endurecible puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que poseen diferentes grados de funcionalidad. Puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de mono, di, tri y/o monómeros, oligómeros o prepolímeros de mayor funcionalidad. Puede incluirse un catalizador denominado iniciador para iniciar la reacción de polimerización en la tinta de chorro de tinta pigmentada endurecible. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero preferiblemente es un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión de pigmento endurecible puede ser un iniciador de tipo I de Norrish, un iniciador de tipo II de Norrish o un generador foto-ácido.

45 Pigmentos colorantes

El pigmento colorante en la dispersión de pigmento no acuosa es preferiblemente un pigmento de dicetopirrol-pirrol representado por la Fórmula II:



Fórmula (ii)

5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un átomo halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo fenilo, un grupo ciano y un grupo de ácido carboxílico o una sal de los mismos.

10 Los pigmentos de dicetopirrol-pirrol particularmente preferidos son C. I. Pigmento Naranja 71, C. I. Pigmento Naranja 73, C. I. Pigmento Naranja 81, C. I. Pigmento Rojo 254, C. I. Pigmento Rojo 255, C. I. Pigmento Rojo 264, C. I. Pigmento Rojo 270, C. I. Pigmento Rojo 272 o cristales mixtos de los mismos.

15 Los pigmentos de dicetopirrol-pirrol adecuados incluyen cristales mixtos de dicetopirrol-pirroles y también cristales mixtos de uno o más dicetopirrol-pirroles y una o más quinacridonas. La quinacridona puede seleccionarse de las descritas por HERBST, Willy, *et al.* Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 3ª edición. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769.

20 Los cristales mixtos también se denominan soluciones sólidas. En ciertas condiciones diferentes dicetopirrol-pirroles y opcionalmente quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante diferentes de las mezclas físicas de los compuestos y de los compuestos en sí mismos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran en la misma red cristalina, habitualmente, pero no siempre, que uno de los componentes. El patrón de difracción de rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En tales mezclas físicas, el patrón de rayos x de cada uno de los componentes puede distinguirse y la desaparición de muchas de estas líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas.

25 Las partículas pigmentadas en tinta de chorro de tinta pigmentada deberían ser suficientemente pequeñas para permitir el libre flujo de la tinta a través del dispositivo de impresión de chorro de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable usar partículas pequeñas para una intensidad de color máxima y para ralentizar la sedimentación. La media numérica del tamaño de partícula de pigmento está preferiblemente entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente entre 0,080 y 0,200 μm . Más preferiblemente, la media numérica del tamaño de partícula de pigmento no es mayor de 0,150 μm .

30 Se usa preferiblemente el pigmento de dicetopirrol-pirrol en la dispersión de pigmento no acuosa en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso basándose en el peso total de la dispersión de pigmento no acuosa.

35

Dispersantes

Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros pero pueden contener 3, 4, 5 o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen de la naturaleza de los monómeros y su distribución en el polímero. Los dispersantes copoliméricos adecuados tienen las siguientes composiciones poliméricas:

- monómeros estadísticamente polimerizados (por ejemplo monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados de forma alterna (por ejemplo monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados en gradiente (ahusados) (por ejemplo monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- copolímeros en bloque (por ejemplo monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
- copolímeros de injerto (los copolímeros de injerto consisten en una cadena principal polimérica con cadenas laterales unidas a la cadena principal); y
- formas mezcladas de estos polímeros, por ejemplo copolímeros de gradiente en bloque.

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, curvada/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo polímeros hiperramificados y dendrímeros). Una revisión general de la arquitectura de los polímeros se proporciona en ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, p. 1-18.

Los polímeros curvados/ramificados tienen ramas laterales de moléculas monoméricas enlazadas que protruyen de diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más copolímeros u homopolímeros lineales diferentes o similares se unen juntos a un núcleo único.

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiper-ramificados. En dendrímeros, con estructuras de mono-dispersión bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multi-etapa), mientras que los polímeros hiper-ramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramas multifuncionales que conducen a ramificación adicional con crecimiento polimérico (proceso de polimerización de una etapa).

Los dispersantes poliméricos adecuados pueden prepararse mediante polimerizaciones de tipo condensación o adición. Los métodos de polimerización incluyen los descritos en ODIAN, George, Principles Of Polymerization, 4ª edición, Wiley-Interscience, 2004, p. 39-606.

Los métodos de polimerización por adición incluyen técnicas de polimerización de radicales libres (FRP) y polimerización controlada. Los métodos de polimerización controlada de radicales adecuados incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización radical de transferencia de átomos
- MADIX: proceso de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo en transferencia;
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo usando complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo TEMPO);

Otros métodos de polimerización controlada adecuados incluyen:

- GTP: polimerización de transferencia de grupo;
- Polimerizaciones catiónicas en vivo (apertura de anillo);
- Polimerización de apertura de anillo de inserción de coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica en vivo (apertura de anillo).

Transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada se produce mediante transferencia de cadena rápida entre radicales poliméricos crecientes y cadenas poliméricas latentes. Un artículo de revisión sobre la síntesis de dispersantes RAFT con geometría polimérica diferente se proporciona en QUINN J.F. *et al.*, Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.40, 2956-2966, 2002.

Polimerización de transferencia de grupos (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros en bloque de AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion

stabilisers, Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. p. 511-518.

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización de hiperramificación se describe en BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science. 1999, vol. 143, número II, p. 113-194. Pueden obtenerse materiales hiperramificados por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P.J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. Journal of the American Chemical Society. 1952, vol.74, p. 2718-1723.

Se usan polimerizaciones catiónicas en vivo por ejemplo para la síntesis de éteres de polivinilo como se describe en el documento WO 2005/012444 (CANON), el documento US 20050197424 (CANON) y el documento US 20050176846 (CANON). Se usa polimerización de apertura de anillo de coordinación aniónica por ejemplo para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. Se usa polimerización de apertura de anillo aniónica en vivo por ejemplo para la síntesis de macromonómeros de óxido de polietileno.

La polimerización de radicales libres (FRP) transcurre mediante un mecanismo en cadena, que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación de radicales de especies no radicales (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) transferencia de átomos y reacciones de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

Se describen dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores en los documentos US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).

Se describen dispersantes copoliméricos estadísticos adecuados en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).

Se describen dispersantes copoliméricos alternantes adecuados en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).

Se han descrito dispersantes copoliméricos en bloque adecuados en numerosas patentes, especialmente dispersantes copoliméricos en bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo, el documento US 5859113 (DU PONT) copolímeros en bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros en bloque ABC.

Se describen dispersantes copoliméricos de injerto adecuados en el documento CA 2157361 (DU PONT) (cadena principal polimérica hidrófoba y cadenas laterales hidrófilas); se describen otros dispersantes copoliméricos de injerto en los documentos US 6652634 (LEXMARK) US 6521715 (DU PONT)).

Se describen dispersantes copoliméricos ramificados adecuados en los documentos US 6005023 (DU PONT)), US 6031019 (KAO)), US 6127453 (KODAK)).

Se describen dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados por ejemplo los documentos US 6518370 (3M)), US 6258896 (3M)), WO 00/063305 (GEM GRAVURE)), US 6649138 (QUANTUM DOT)), US 2002256230 (BASF)), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK)).

Se describen diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de inyección por chorro en SPINELLI, Harry J., Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, número 15, p. 1215-1218.

Los monómeros y/u oligómeros usados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en el Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP *et al.*, Wiley-Interscience, 1999.

Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y los ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como cola, gelatina, caseína y albúmina; gomas de origen natural, tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido alginico y derivados de ácido alginico, tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxi celulosa; lana y seda y polímeros sintéticos.

Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar dispersores poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, alquil (met) acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquilos), tales como metil (met) acrilato, n-butil (met) acrilato, tert-butil (met) acrilato, ciclohexil (met) acrilato y 2-etilhexil (metil) acrilato; aril (met) acrilatos tales como bencil (met) acrilato y fenil (met) acrilato; hidroxialquil (met) acrilatos tales como hidroxietil (met) acrilato e hidroxipropil (met) acrilato; (met) acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, oxiranos, amino, flúor, óxido de polietileno, fosfatos sustituidos) tales como glicidil

(met) acrilato, dimetilaminoetil (met) acrilato, trifluoroetil acrilato, metoxipolietilenglicol (met) acrilato y tripropilenglicol (met) acrilato fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirenos, tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetostireno y ácido estireno sulfónico; (met) acrilonitrilo; (met) acrilamidas (incluyendo *N*-mono y *N,N*-disustituidas) tales como *N*-bencil (met) acrilamida; maleimidas tales como *N*-fenil maleimida; derivados de vinilo, tales como alcohol de vinilo, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; viniléteres tales como vinilmetil éter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato y benzoato de vinilo. Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliiminas, poliimidas, policetonas, poliéster, polisiloxano, fenolformaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, polisulfuro, poliactal o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímero de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímero de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímero de ácido acrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímero de estireno/ácido maleico, copolímero de estireno/anhídrido maleico, copolímero de vinilnaftaleno/ácido acrílico, copolímero de vinilnaftaleno/ácido maleico, copolímero de acetato de vinilo/etileno, copolímero de acetato de vinilo/ácido graso/etileno, copolímero de acetato de vinilo/éster maleico, copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímero de acetato de vinilo/ácido acrílico.

Las químicas adecuadas de dispersantes copoliméricos también incluyen:

- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de poli(etilenimina) con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado por polimerización de adición); y
- Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:
 - Un compuesto mono sustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo poliéster;
 - Un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un isocianato (reticulador); o
 - Un compuesto con al menos un nitrógeno de anillo básico y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados se describe en MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, p. 110-129.

También se describen estabilizadores de pigmentos adecuados en los documentos DE 19636382 (BAYER)) US 5720802 (XEROX)), US 5713993 (DU PONT)), WO 96/12772 (XAAR)) US 5085689 (BASF)).

Pueden estar presentes un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos para mejorar la estabilidad de la dispersión de forma adicional. En ocasiones también pueden usarse tensioactivos como dispersantes de pigmentos, de este modo una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo también es posible.

El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aiónica o catiónica; también pueden usarse sales de los dispersantes iónicos.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización DP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y más preferiblemente entre 10 y 100.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una media numérica de peso molecular M_n entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio M_w menor de 100000, más preferiblemente menor de 50000 y más preferiblemente menor de 30000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un PD de dispersión polimérica menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y más preferiblemente menor de 1,5.

Son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos los siguientes:

- Dispersantes DISPERBYK™ disponibles de BYK CHEMIE GMBH;
- Dispersantes SOLSPERSE™ disponibles de NOVEON;
- Dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
- Dispersantes EDAPLAN™ de MUNZING CHEMIE;
- Dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL;

- Dispersantes GANEX™ de ISP;
- Dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
- Dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
- Dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.

5 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen dispersantes Solsperse™ de NOVEON, dispersantes Efska™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y dispersantes Disperbyk™ de BYK CHEMIE GMBH.

10 Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas basadas en disolventes son Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas basadas en aceites son Solsperse™ 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON.

15 Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas endurecibles por UV son los dispersantes Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Se usa preferiblemente el dispersante polimérico en una cantidad de 2 a 600% en peso, más preferiblemente de 5 a 200% en peso, basándose en el peso del pigmento.

20 Medios de dispersión

En una realización el medio de dispersión consiste en disolvente (s) orgánico (s). Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N, tales como amidas. Preferiblemente se usan mezclas de uno o más de estos disolventes.

30 Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, alcohol firílico, alcohol de anís y fluoroalcoholes.

35 Los ejemplos de cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, metil n-propil cetona, metil isopropil cetona, metil n-butil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil n-propil cetona, etil isopropil cetona, etil n-butil cetona, etil isobutil cetona, di-n-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona e isoforona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona

40 los ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propil, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, fenoxiacetato de etilo, acetato de etil fenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etil, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato dietilo.

45 Los ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, éter dietílico, éter dipropílico, tetrahidrofurano y dioxano.

50 Los ejemplos de glicoles y poliglicoles adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol

55 Los ejemplos de derivados adecuados de glicol y poliglicol incluyen éteres, tales como monoalquil éteres de alquilen glicol, dialquil éteres de alquilen glicol, monoalquil éteres de polialquilenglicol, dialquil éteres de polialquilenglicol y éteres de los éteres de glicol anteriores, tales como ésteres de acetato y propionato, en caso de éteres de dialquilo sólo una función éter (dando como resultado éter/éster mixto) o ambas funciones éter pueden esterizarse (dando como resultado dialquil éster).

60 Los ejemplos de monoalquil éteres de alquilenglicol adecuados incluyen monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monopropil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monohexil éter de etilenglicol, mono 2-etil-hexil éter de etilenglicol, mono fenil éter de etilenglicol, mono metil éter de propilenglicol, mono etil éter de propilenglicol, mono n-propil éter de propilenglicol, mono n-butil éter de propilenglicol, mono iso-butil éter de propilenglicol, mono t-butil éter de propilenglicol y mono fenilo éter de propilenglicol.

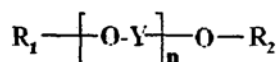
65 Los ejemplos de dialquil éteres de alquilen glicol adecuados incluyen dimetil éter de etilenglicol, dietil éter de etilenglicol, metil etil éter de etilenglicol, dibutil éter de etilenglicol, dimetil éter de propilenglicol, dietil éter de propilenglicol y dibutil éter de propilenglicol.

Los ejemplos de monoalquil éteres de polialquilenglicol adecuados incluyen mono metil éter de dietilenglicol, mono etil éter de di-etilenglicol, mono-n-propil éter de dietilenglicol, mono n-butil éter de dietilenglicol, mono hexil éter de dietilenglicol, mono metil éter de trietilenglicol, mono etil éter de trietileno, mono butil éter de trietilenglicol, mono metil éter de dipropileno, mono etil éter de dipropilenglicol, n-propil éter de dipropilenglicol, mono n-butil éter de dipropilenglicol, mono t-butil éter de dipropileno, mono metil éter de tripropilenglicol, mono etil éter de tripropilenglicol, mono n-propil éter de tripropilenglicol y mono n-butil éter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de dialquilo éteres de polialquilen glicol adecuados incluyen dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, metil etil éter de trietilenglicol, metil etil éter de tetraetilenglicol, di-n-propil éter de dietilenglicol, di-isopropil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, dietil éter de dipropilenglicol, di n-propil éter de dipropileno, di t-butil éter de dipropileno, dimetil éter de tripropilenglicol y dietil éter de tripropilenglicol.

Los ejemplos de ésteres de glicol adecuados incluyen monometil éter acetato de etilenglicol, monoetil éter acetato de etilenglicol, monopropil éter acetato de etilenglicol, monobutil éter acetato de etilenglicol, monoetil éter acetato de dietilenglicol, monobutil éter acetato de dietilenglicol, monometil éter acetato de propilenglicol, monoetil éter acetato de propilenglicol, monometil éter acetato de dipropilenglicol y monometil éter propionato de propilenglicol.

Los disolventes preferidos para su uso en la dispersión de pigmentos y tintas de inyección por chorro de acuerdo con la presente invención son uno o más dialquiléteres de polialquilenoglicol representados por la fórmula (PAG)



Fórmula (PAG)

en la que,

cada uno de R_1 y R_2 se selecciona independientemente entre un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno; en el que

n es un número entero seleccionados entre 4 y 20 para un primer dialquiléter de polialquilenoglicol; y n es un número entero seleccionado entre 5 y 20 para un segundo polialquilenoglicol.

Los grupos alquilo R_1 y R_2 de los dialquiléteres de polialquilenoglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Más preferiblemente los grupos alquilo R_1 y R_2 son grupos metilo.

En una realización preferida los dialquiléteres de polialquilenoglicol de acuerdo con la Fórmula (PAG) son dialquiléteres de polietilenglicol.

En otra realización preferida, una mezcla de 2,3,4 o más dialquiléteres de polialquilenoglicol, más preferiblemente se presentan dialquiléteres de polietilenglicol en la dispersión de pigmentos o tinta de inyección por chorro.

Las mezclas adecuadas de dialquiléteres de polialquilenoglicol para las dispersiones de pigmento incluyen mezclas de dimetil éteres de polietilenglicol que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglycol DME200™, Polyglycol DME 250™ y Polyglycol DME 500™ de CLARIANT. Los dialquiléteres de polialquilenoglicol que se usan en tintas de inyección por chorro no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular medio entre 200 y 800, y más preferiblemente no están presentes dialquiléteres de polialquilenoglicol con un peso molecular de más de 800. La mezcla de dialquiléteres de polialquilenoglicol es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

Los disolventes de glicol éter adecuados disponibles en el mercado incluyen disolventes Cellosolve™ y Carbitol™ de UNION CARBIDE, Ektasolve™, disolventes de EASTMAN, Dowanol™ disolventes de DOW, disolventes Oxitoll™, disolventes Dioxitoll™, disolventes Proxitoll™ y disolventes Diproxitoll™ de SHELL CHEMICAL y disolventes Arcosolv™ de LYONDELL.

Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces de éster y pueden ser de tipo γ -lactona (estructura de anillo de 5 miembros), δ -lactona (estructura de anillo de 6 miembros) o ϵ -lactona (estructura de anillo de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -hexalactona, γ -heptalactona, γ -octalactona, γ -nonalactona, γ -decalactona, γ -undecalactona, δ -valerolactona, δ -hexalactona, δ -heptalactona, δ -octalactona, δ -nonalactona, δ -decalactona, δ -undecalactona y ϵ -caprolactona.

Los ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona; N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y N,N-dimetildodecanamida.

En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos oleosos de líquidos, solos o junto con disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N, tales como amidas, éster de ácido graso superior y mezclas de y mezclas de un o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para medios de dispersión basados en disolventes.

La cantidad de disolvente polar es preferiblemente inferior que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente aproximadamente 200 °C. Se describen ejemplos de combinaciones adecuadas en el documento EP 0808347 A (XAAR) especialmente para el uso de alcohol oleico y EP 1157070 A (MARCONI DATA SYSTEMS) para la combinación de disolventes orgánicos volátiles y oleosos.

Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites pesados o ligeros hidrotratados, aceites vegetales, aceites blancos, aceites de nafta de petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógenos, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.

Los hidrocarburos pueden seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos de cadena lineal o de cadena ramificada. Son ejemplos de hidrocarburos, hidrocarburos saturados, tales como n-hexano, iso-hexano, n-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados, tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos cíclicos saturados, tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decanilo; hidrocarburos cíclicos insaturados, tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía el término aceites parafínicos se usa frecuentemente. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser de tipo parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina. El término "parafina líquida" se usa frecuentemente para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene por alto refinamiento de un aceite lubricante relativamente volátil o fracción mediante un lavado con ácido sulfúrico o similar, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). También se describen hidrocarburos adecuados como destilados de petróleo desodorizados.

Los ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y yoduros de fluorocarbono.

Los ejemplos adecuados de aceites de silicona incluyen dialquil polisiloxano (por ejemplo, hexametil disiloxano, tetrametil disiloxano, octametil trisiloxano, hexametil trisiloxano, heptametil trisiloxano, decametil tetrasiloxano, trifluoropropil heptametil trisiloxano, dietil tetrametil disiloxano), dialquil polisiloxano cíclico (por ejemplo, hexametil ciclotrisiloxano, octametil ciclotetrasiloxano, tetrametil ciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametil ciclotetrasiloxano) y aceite de metil fenil silicona.

Aceite de color blanco es un término que se usa para aceites minerales de color blanco, que son aceites minerales altamente refinados que consisten en hidrocarburos saturados no polares alifáticos y alicíclicos. Los aceites de color blanco son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros y no cambian de color a lo largo del tiempo.

Los aceites vegetales incluyen aceites semisecos, tales como aceite soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites sin secar, tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de Tsubaki; y aceites de secado, tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, donde estos aceites vegetales pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites sin secar y aceites semisecos.

Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen los de tipo hidrocarburo alifático, tales como el grupo Isopar™ (isoparafinas) y el grupo Varsol/Nafta de EXXON CHEMICAL, el grupo Soltrol™, formas de hidrocarburo de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL y el grupo ShellSol™ de SHELL CHEMICALS.

Las parafinas normales comerciales adecuadas incluyen el grupo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los hidrocarburos nafténicos comerciales adecuados incluyen el grupo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los destilados de petróleo desodorados comerciales adecuados incluyen los tipos Exxsol™ D de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los hidrocarburos sustituidos con flúor comerciales adecuados incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.

Los aceites de silicona comerciales adecuados los grupos de fluidos de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

Los aceites de color blanco incluyen aceites de color blanco Witco™ de CROMPTON CORPORATION

Si la dispersión de pigmento no acuosa es una dispersión de pigmento curable, el medio de dispersión comprende uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido de disolvente orgánico debería ser inferior al 20 % en peso basado en el peso total de la tinta de inyección por chorro. En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la dispersión de la tinta de inyección por chorro en una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de inyección por chorro no contiene agua.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves, ésteres de ácidos grasos superiores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol, t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También pueden usarse glicol, glicoléteres, *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida.

En el caso de una tinta de inyección por chorro curable, el medio de dispersión consiste preferiblemente en monómeros y/u oligómeros.

Monómeros y oligómeros

Cualquier monómero u oligómero puede usarse como compuesto curable para la tinta de inyección por chorro curable. También puede usarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer grados de funcionalidad diferentes y una mezcla que incluye combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, tri- funcionales o superior, pueden usarse. La viscosidad de la tinta de inyección por chorro puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y oligómeros.

Cualquier método convencional de polimerización por radicales, sistema de fotocurado que usa un generador fotoácido o fotobásico o fotoinducción que alterna con polimerización. En general, se prefieren polimerización por radicales y polimerización catiónica, y también puede emplearse copolimerización que alterna con fotoinducción que no necesita iniciados. Además, un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas también es eficaz.

La polimerización catiónica es superior en eficacia debido a la falta de inhibición de la polimerización por oxígeno, sin embargo es cara y lenta, especialmente en condiciones de humedad relativa superior. Si se usa polimerización catiónica, se prefiere usar un compuesto epoxi junto con un compuesto oxetano para aumentar el grado de polimerización. La polimerización por radicales es el proceso de polimerización preferido.

Puede emplearse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Se prefieren particularmente para su uso como compuesto curable por radiación en la radiación tinta curable de inyección por chorro, monómeros, oligómeros o prepolímeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilsililo, acrilato de isostearilo, acrilato de 2-etilhexildiglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, éter acrilato de vinilo, etoxi (met)acrilato de vinil éter, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxi-etil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de t-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de dimetiloltriciodecano, bisfenol A EO (óxido de etileno) diacrilato de aducto, bisfenol A PO (óxido de propileno) diacrilato de aducto, diacrilato de neopentil-glicol hidroxipivalato, neopentil glicol diacrilato propoxilado, dimetiloltriciodecano diacrilato alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato trimetilolpropano modificado con EO, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de di pentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, glicerpropoxi triacrilato y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida, tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acriloilmorfolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, nonilfenol acrilato etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, fenol acrilato alcoxilado, acrilato de tridecilo y dimetanol diacrilato de ciclohexanona alcoxilado.

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen dimetanol diacrilato de ciclohexanona alcoxlado, diacrilato de hexanodiol alcoxlado, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de dioxano glicol, dimetanol diacrilato de ciclohexanona, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentil glicol.

5 Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilpropano propoxilado.

Otros acrilatos altamente funcionales incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

10 Además, pueden usarse metacrilatos correspondientes a los acrilatos mencionados anteriormente con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y mayor adhesión a una superficie receptora de tinta.

15 Además, las tintas de inyección por chorro también pueden contener oligómeros polimerizables. Los ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen epoxi acrilatos, uretano acrilatos alifáticos, uretano acrilatos aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

20 Son ejemplos adecuados de compuestos de estireno, p-metilestireno, p-metoxiestireno, β-metilestireno, p-metil-β-metilestireno, α-metilestireno y p-metoxi-β-metilestireno.

25 Son ejemplos de compuestos de vinilnaftaleno adecuados, 1-vinilnaftaleno, α-metil-1-vinilnaftaleno, β-metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4-metoxi-1-vinilnaftaleno.

30 Son ejemplos de compuestos heterocíclicos de N-vinilo adecuados, N-vinilcarbazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilindol, N-vinilpirrol, N-vinilfenotiazina, N-vinilacetanilida, N-viniletilacetamida, N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol.

El compuesto polimerizable catiónicamente de la tinta de inyección por chorro puede ser uno o más monómeros, uno o más oligómeros o una combinación de los mismos.

35 Pueden encontrarse ejemplos adecuados de compuestos curables catiónicamente *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47 (1984) por J. V. Crivello.

El compuesto curable catiónicamente puede contener al menos un grupo olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterociclo, aldehído, lactama o éster cíclico.

40 Los ejemplos de compuestos catiónicos polimerizables incluyen monómeros y/o oligómeros epóxidos, vinil éteres, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de N-vinilo y compuestos de tetrahidrofurfurilo.

45 El monómero polimerizable catiónicamente puede ser mono-, di- o multi- funcional o una mezcla de los mismos

Los compuestos curables catiónicos adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se enumeran en el "Handbook of Epoxi Resins" por Lee y Neville, McGraw Hill Book Company, New York (1967) y en "Epoxi Resin Technology" por P. F. Bruins, John Wiley and Sons, New York (1968).

50 Los ejemplos de compuestos catiónicos curables que tienen al menos un grupo epoxi incluyen diglicidil éter de 1;4-butanodiol, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, glicidil éter de 2-bifenilo, 3',4'-epoxiciclohexano carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, epóxidos basados en epiclorohidrin-bisfenol S, estirénicos epoxidados y más epóxidos basados en epiclorohidrin-bisfenol F y A y novolacs epoxidados.

55 Son compuestos adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula, poliepóxido alicíclico, poliglicidil éster de ácido polibásico, poliglicidil éter de poliol, poliglicidil éter de polioxialquilen glicol, poliglicidil éster de poliol aromático, poliglicidil éter de poliol aromático, compuesto de poliepoxiuretano y poliepoxi polibutadieno.

60 Los ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes de hidroxilo, tales como glicoles, polioles o vinil éter, tal como 3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo; adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo); bisepóxido de limoneno; diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.

65 Los ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un de éter vinílico incluyen etil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, p-metilfenil vinil éter, p-metoxifenil vinil éter, α-metilfenil vinil éter, β-

- metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, benzoato de 4-(viniloxi)butilo, adipato de bis[4-(viniloxi)butilo], succinato de bis[4-(viniloxi)butilo], benzoato de 4-(viniloxi)metil]ciclohexilmetilo, isoftalato de bis[4-(viniloxi)butil], glutarato de bis[4-(viniloximetil]ciclohexilmetilo], trimelitato de tris[4-(viniloxi)butil], esteatito de 4-(viniloxi)butil, biscarbamato de bis[4-(viniloxi)butil]hexanodiilo, tereftalato de bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metilo], isoftalato de bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metilo], biscarbamato de bis(4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno), biscarbamato de bis[4-(viniloxi)butil](metilenodi-4,1-fenileno) y éter vinílico de 3-amino-1-propanol.
- Los ejemplos de compuestos de oxetano que tienen que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis [3-etil-3-oxetanilmetoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis([1-etil(3-oxetanil)]metil]éter, 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisililpropoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(p-metoxi-fenil)-oxetano.
- Una clase preferida de monómeros y oligómeros que puede usarse tanto en radiación como en composiciones curables catiónicamente son acrilatos de éter vinílico, tales como los que se describen en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado en el presente documento por referencia. Son compuestos particularmente preferidos (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, lo más preferido es que el compuesto sea acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.
- 20 Iniciadores**
- La tinta de chorro de tinta endurecible preferiblemente contiene también un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un foto-iniciador. El foto-iniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El foto-iniciador adecuado para su uso en las tintas de inyección por chorro endurecibles pueden ser un iniciador Norrish tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador foto-ácido.
- El iniciador o iniciadores térmicos adecuados para su uso en la tinta de chorro de tinta endurecible incluyen *terc*-amil peroxibenzoato, 4,4-azobis(ácido 4-cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis (*terc*-butilperoxi)butano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 2,5-bis(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(*terc*-butilperoxi)-2,5-diimetil-3-hexina, bis(1-(*terc*-butilperoxi)-1-metiletil)benceno, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, *terc*-butil hidroperóxido, *terc*-butil peracetato, *terc*-butil peróxido, *terc*-butil peroxibenzoato, *terc*-butilperoxi isopropil carbonato, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato potásico.
- El foto-iniciador o sistema de foto-iniciador absorbe la luz y es responsable de la producción de especies iniciadoras, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y cationes son especies de alta energía que inducen polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros e induciendo los monómeros y oligómeros polifuncionales de este modo también reticulación.
- La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o intensidad. En tales casos se prefiere usar 2 tipos de foto-iniciadores juntos.
- Una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, también puede usarse un foto-iniciador y un iniciador térmico.
- Se selecciona un iniciador Norrish tipo I preferido del grupo que consiste en benzoinoéteres, benzil cetales, α , α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilglioalatos.
- Un iniciador Norrish tipo I preferido se selecciona del grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Se selecciona un co-iniciador preferido del grupo que consiste en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, tioles heterocíclicos y ácido 4-dialquilamino-benzoico se prefiere particularmente como co-iniciador.
- Se describen foto-iniciadores adecuados en CRIVELLO, J.V., *et al.* VOLUME III: Photoinitiators for Free Radical Cationic. 2ª edición. Editado por BRADLEY, G. Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p.287-294.
- Los ejemplos específicos de foto-iniciadores pueden incluir, pero sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas tales como, isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil) butan-1-ona, bencil dimetilcetal, óxido de bis (2,6- dimetilbenzoil) -2,4, 4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6 trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1, 2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

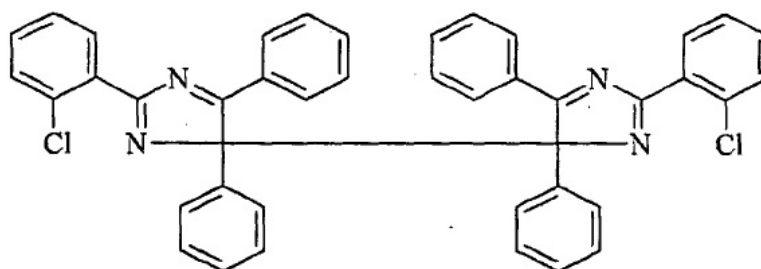
Los foto-iniciadores comerciales adecuados incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX disponibles de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin TPO disponible de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB disponibles de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X disponibles de SPECTRA GROUP Ltd..

Los foto-iniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos de Bronstead tras su exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El foto-iniciador usado puede ser un compuesto sencillo, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir co-iniciadores. Los ejemplos no limitantes de foto-iniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diaryliodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

La tinta de chorro de tinta endurecible puede contener un sistema de foto-iniciador que contiene uno o más foto-iniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieren energía al foto-iniciador o foto-iniciadores. Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, cumarina, pironina, porfirina, acridina; azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, indigo y/o colorantes de indantreno. La cantidad del sensibilizador es en general de 0,01 a 15% en peso, preferiblemente de 0,05 y 5% en peso, basado en cada caso en el peso total de la tinta de chorro de tinta endurecible.

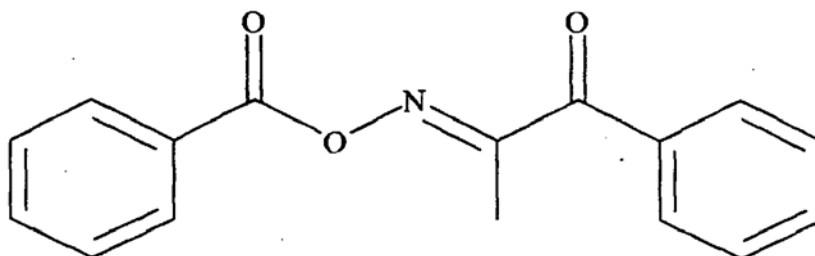
Para aumentar adicionalmente la fotosensibilidad, la tinta de chorro de tinta endurecible puede contener adicionalmente co-iniciadores. Por ejemplo, se conoce la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de quetoxima y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Un aumento adicional de la sensibilidad puede conseguirse añadiendo dibenzalacetona o derivados de aminoácidos. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es en general de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 0,05 a 10% en peso, basado en cada caso en el peso total de la tinta de chorro de tinta endurecible.

Un sistema de iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl, 8Cl) 4,4'-Bi-4H-imidazol que corresponde a la fórmula química:



en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercapto benzoxazol.

Otro tipo preferido de iniciador es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene como fórmula química:



Una cantidad preferida de iniciador es de 0,3 a 50% en peso del peso total del líquido endurecible y más preferiblemente 1-15% en peso del peso total de la tinta de chorro de tinta endurecible.

La irradiación con ácido actínico puede realizarse en dos etapas por cambio de longitud de onda o intensidad. En tales casos se prefiere usar 2 tipos de foto-iniciador juntos.

Inhibidores

5 La tinta de chorro de tinta endurecible por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de luz de amina impedidos, antioxidantes de tipo fósforo, hidroquinona monometil éter usado habitualmente en monómeros de (met)acrilato y también pueden usarse hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol.

10 Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS producido por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 de Rahn AG; Irgastab™ UV10 y Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals; intervalo de UV Floorstab™ (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, intervalo de S Additol™ (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

15 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización disminuirá la sensibilidad de la tinta a endurecimiento, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir polimerización se determine antes de mezclar. La cantidad de un inhibidor de polimerización es preferiblemente menor del 2% en peso de la tinta total.

Aglutinantes

20 Las composiciones de tinta de chorro de tinta no acuosas preferiblemente comprenden una resina aglutinante. El aglutinante actúa como un agente de control de la viscosidad y también proporciona capacidad de fijación relativa al sustrato de resina polimérica, por ejemplo un sustrato de polivinil cloruro, también denominado sustrato de vinilo. El aglutinante puede seleccionarse para tener una buena solubilidad en el disolvente o disolventes.

25 Los ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, rosinas, ésteres de rosina, rosinas modificadas y resinas de rosinas modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetal tales como polivinil butiral, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas de terpeno, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas de vinilo, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de tipo celulosa tales como nitro celulosa, acetopropionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resina de copolímero de tolueno de vinilo- α -metilestileno. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica formadora de película.

35 La cantidad de resina aglutinante en tinta de chorro de tinta está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, más preferiblemente 1 a 20% en peso, más preferiblemente 2 a 20% en peso basándose en el peso total de la tinta de chorro de tinta.

Tensioactivos

40 La tinta de chorro de tinta puede contener al menos un tensioactivo. El tensioactivo o tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o zwitteriónicos y se añade habitualmente en una cantidad total menor del 20% en peso basándose en el peso total de la tinta de chorro de tinta y particularmente en un total menor del 10% en peso basándose en el peso total del chorro de tinta.

45 Los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos fluorinados, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de éster de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbencenosulfonato sódico y dioctilsulfosulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, polioxietileno nonilfenil éter, y SURFYNOL™104, 104H, 440, 465 y TG disponibles de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

55 Para tintas de inyección por chorro no acuosas los tensioactivos preferidos se seleccionan de tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorinados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden estar alcoxiladas, modificadas con poliéter, hidroxí funcionales modificadas con poliéter, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinación de las mismas. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

60 En una tinta de chorro de tinta endurecible puede usarse un compuesto fluorinado o de silicona como un tensioactivo, preferiblemente se usa un tensioactivo que puede reticularse. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados de silicona, metacrilatos modificados de silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorinados y metacrilatos fluorinados. Los monómeros polimerizables que tienen efectos tensioactivos pueden ser (met) acrilatos mono, di, tri funcionales, o mayores, o mezclas de los mismos.

65

Humectantes/Penetrantes

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, *N*-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, aquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, que incluyen etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos y hexanodiolos; glicoles, incluyendo propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son trietilenglicol mono butiléter, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade preferiblemente a la formulación de tinta de chorro de tinta en una cantidad de 0,1 a 40% en peso de la formulación, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso de la formulación y más preferiblemente aproximadamente de 4,0 a 6,0% en peso.

Preparación de una tinta de chorro de tinta pigmentada

La tinta de chorro de tinta puede prepararse por precipitación o molienda del pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, un mezclador planetario, un disolvente y un mezclador Universal Dalton. Los aparatos de molienda y dispersión adecuados son un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, cilindros dobles, un molino de vidrio, un acondicionador de pintura y cilindros triples. Las dispersiones también pueden prepararse usando energía ultrasónica.

Pueden usarse muchos tipos diferentes de materiales como medios de molienda, tales como vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede comprender partículas, preferiblemente de forma sustancialmente esférica, por ejemplo, perlas que consisten esencialmente en una resina polimérica o perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor y para las tintas de inyección por chorro endurecibles por radiación tanto como sea posible en condiciones de luz en las que la radiación actínica se ha excluido de forma sustancial.

La tinta de chorro de tinta puede contener más de un pigmento, la tinta de chorro de tinta puede prepararse usando dispersiones separadas para cada pigmento o como alternativa pueden mezclarse varios pigmentos y co-molerse en la preparación de la dispersión.

El proceso de dispersión puede llevarse a cabo en un modo continuo, discontinuo o semi-continuo.

Las cantidades y relaciones preferidas de los ingredientes de la molienda en molino variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la mezcla de molienda y el medio de molienda. La mezcla de molienda comprende pigmento, dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para las tintas de inyección por chorro, el pigmento está habitualmente presente en la mezcla de molienda a 1 a 50% en peso, excluyendo el medio de molienda. La relación en peso de pigmento y dispersante polimérico es 20:1. a 1:2.

El tiempo de molienda puede variar ampliamente y depende del pigmento, medio mecánico y condiciones de residencia seleccionados, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio de menos de 100 nm.

Después de completarse la molienda, el medio de molienda se separa del producto particulado molido (en una forma de dispersión líquida o seca) usando técnicas de separación convencionales, tales como por filtración, tamizado a través de una criba de malla y similares. Con frecuencia el tamiz está incorporado en el molino, por ejemplo, para un molino de perlas. El concentrado de pigmento molido preferiblemente se separa del medio de molienda por filtración.

En general es deseable preparar las tintas de inyección por chorro en forma de una molienda concentrada, que se diluye posteriormente a la concentración apropiada para su uso en el sistema de impresión de chorro de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada del equipo. Por dilución, la tinta de chorro de tinta se ajusta a la viscosidad deseada, tensión superficial, color, tono, densidad de saturación y cubierta de área de impresión para la aplicación particular.

Factor de Separación Espectral

Se descubrió que el factor de separación espectral SSF era una medida excelente para caracterizar una tinta de chorro de tinta pigmentada, puesto que tiene en cuenta propiedades relacionadas con absorción de la luz (por ejemplo de longitud de onda de absorbancia máxima $\lambda_{\text{máx.}}$, forma del espectro de absorción y valor de la absorbancia a $\lambda_{\text{máx.}}$), así como propiedades relacionadas con la estabilidad y calidad de dispersión.

Una medición de la absorbancia a una longitud de onda mayor proporciona un indicio sobre la forma del espectro de

5 absorción. La calidad de dispersión puede evaluarse basándose en el fenómeno de dispersión de la luz inducida por partículas sólidas en soluciones. Cuando se mide en transmisión, la dispersión de la luz en las tintas pigmentadas puede detectarse como una absorbancia aumentada a longitudes de onda mayores que el pico de absorbancia del propio pigmento. La estabilidad de dispersión puede evaluarse comparando el SSF antes y después de un tratamiento de calor de por ejemplo una semana a 80 °C.

10 El factor de separación espectral SSF de la tinta se calcula usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o una imagen inyectada en un sustrato y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia mayor λ_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la relación de la absorbancia máxima $A_{m\acute{a}x}$ sobre la absorbancia A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

$$SSF = \frac{A_{max}}{A_{ref}}$$

15 El SSF es una herramienta excelente para diseñar conjuntos de tinta de chorro de tinta con una gran gama de colores. Con frecuencia se comercializan en la actualidad conjuntos de tinta de chorro de tinta en los que las diferentes tintas no coinciden suficientemente entre sí. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no proporciona una absorción completa por todo el espectro visible, por ejemplo, existen "huecos" entre los espectros de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta podría ser absorbente en el intervalo de otra tinta. La gama de colores resultante de estos conjuntos de tinta de chorro de tinta es baja o mediocre.

20

Ejemplos

Materiales

25 Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos estuvieron disponibles fácilmente de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica) a no ser que se especifique otra cosa.

DEGDEE es dietilen glicol dietiléter de ACROS.

SOLSPERSE™ 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.

30 Terc-butóxido potásico de ACROS.

Dietil-5-(hidroximetil)isofalato de ALDRICH.

Tionilcloruro de ACROS.

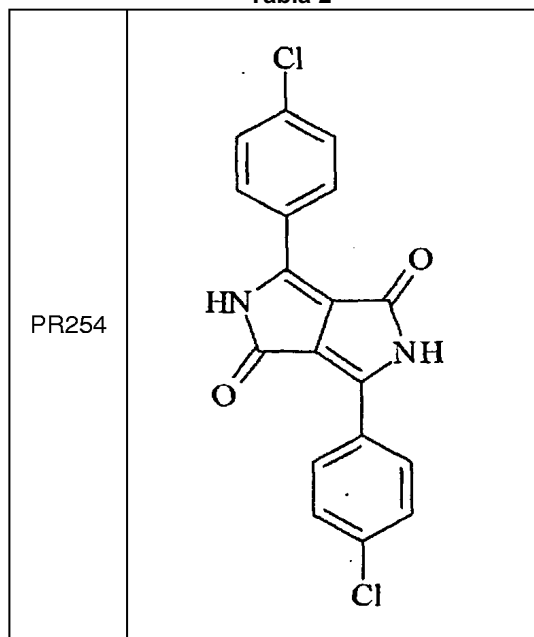
1,4-butanosultona de ACROS.

Tridodecilamina de ACROS.

35 PO71 es la abreviatura de C.I. pigmento naranja 71 para el que se usó Cromophtal™ DPP Orange TR de Ciba Specialty Chemicals. PO73 es la abreviatura de C.I. pigmento naranja 73 para el que se usó Irgazin™ DPP Orange RA de Ciba Specialty Chemicals. PR264 es la abreviatura de C.I. pigmento rojo 264 para el que se usó Irgazin™ DPP Rubine TR de Ciba Specialty Chemicals. PR254 es la abreviatura de C.I. pigmento rojo 254 para el que se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals. La estructura química de C.I. pigmento rojo 254 se muestra en la Tabla 2.

40

Tabla 2



Métodos de medición

5

1. Medición de SSF

10

El factor de separación espectral SSF de la tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia depende del pigmento o pigmentos usados:

15

- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima $A_{m\acute{a}x}$ entre 400 y 500 nm entonces la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 600 nm,
- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima $A_{m\acute{a}x}$ entre 500 y 600 nm entonces la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 650 nm,
- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima $A_{m\acute{a}x}$ entre 600 y 700 nm entonces la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

20

La absorbancia se determinó en transmisión con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó con etil acetato para proporcionar una concentración de pigmento de 0,002%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo de transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 3. Se usaron celdas de cuarzo con una longitud de trayecto de 10 mm y seleccionó etil acetato como blanco.

25

Tabla 3

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm
Anchura de rendija	2,0 nm
Intervalo de exploración	1,0 nm
Velocidad de exploración	Rápida (1165 nm/min)
Detector	Foto-multiplicador (UV-VIS)

Las tintas de inyección por chorro pigmentadas eficaces que muestran un espectro de absorción estrecho y una absorbancia máxima alta tienen un valor para SSF de al menos 30.

30

2. Estabilidad de dispersión

La estabilidad de dispersión se evaluó comparando el SSF antes y después de un tratamiento de calor de una semana a 80 °C. Las tintas de inyección por chorro pigmentadas que muestran buena estabilidad de dispersión tienen un SSF después del tratamiento con calor aún mayor de 30 y una pérdida de SSF de menos del 35%.

35

3. Tamaño de partícula medio

El tamaño de partícula de las partículas de pigmento en tinta de chorro de tinta pigmentada se determinó por espectroscopía de correlación fotónica a una longitud de onda de 633 nm con un láser HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de chorro de tinta pigmentada. El analizador de tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible de Goffin-Meyvis.

La muestra se preparó mediante adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de etil acetato y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas consistentes en 6 ejecuciones de 20 segundos. Para buenas características de chorro de tinta (características de inyección y calidad de impresión) el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas está por debajo de 200 nm, preferiblemente aproximadamente 100 nm. Se considera que la tinta de chorro de tinta pigmentada es una dispersión de pigmento estable si el tamaño de partícula permanece por debajo de 200 nm después de un tratamiento de calor de 7 días a 80 °C.

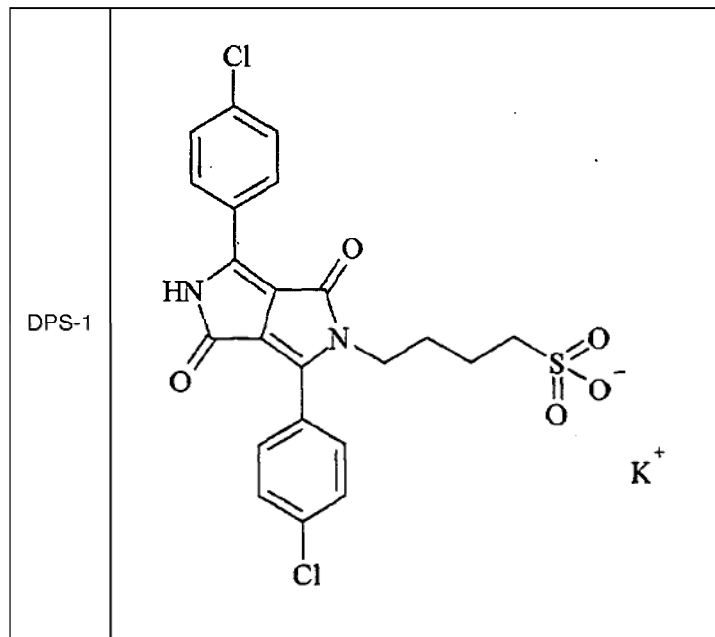
Ejemplo 1

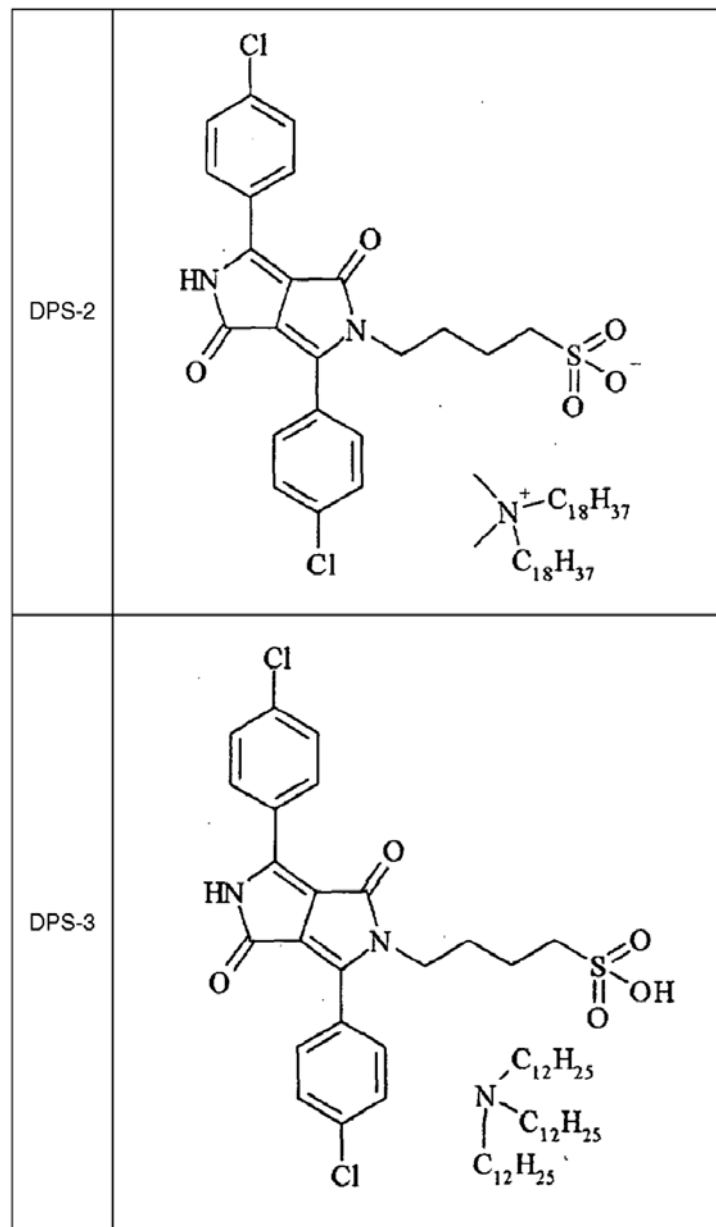
Este ejemplo ilustra que las tintas de inyección por chorro con C.I. pigmento rojo 254 no acuosas estables con alta calidad de dispersión para producir imágenes de alta calidad de imagen se obtuvieron cuando se usó un derivado de dicetopirrol-pirrol de acuerdo con la presente invención.

Sinergistas de dispersión

Los compuestos DPS-1 a DPS-3 de la Tabla 4 se usaron como sinergistas de dispersión para preparar dispersiones de pigmento comparativas.

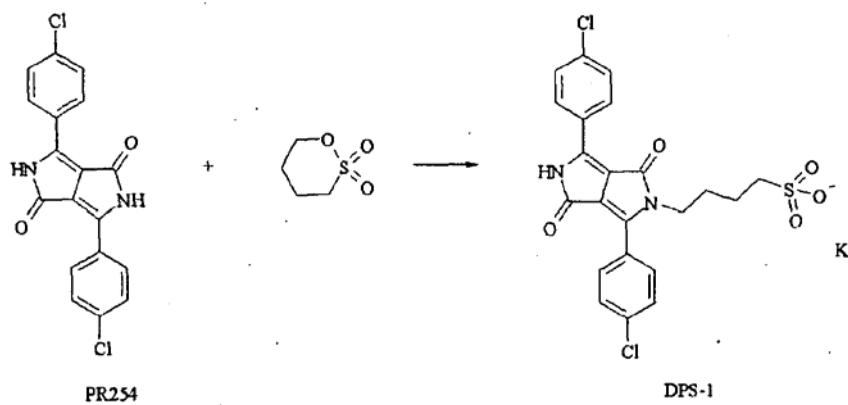
Tabla 4





Sinergista de dispersión DPS-1

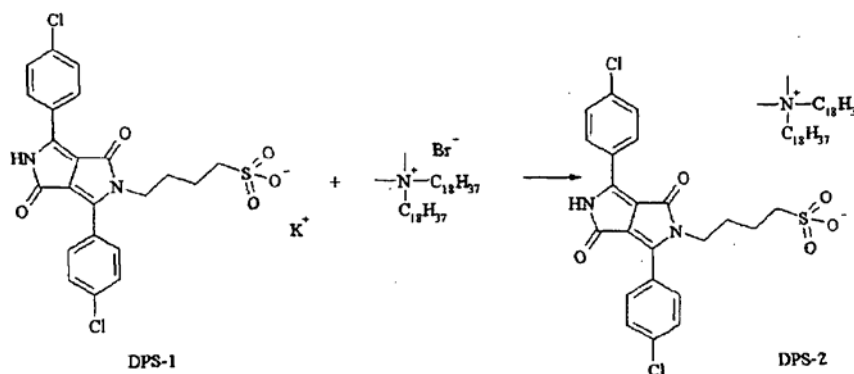
- 5 Síntesis del sinergista de dispersión DPS-1 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



se calentaron 35,7 g (0,1 mol) del pigmento PR254 en 210 ml de dimetilsulfóxido a aproximadamente 80 °C. La suspensión de color magenta se disolvió mediante la adición de 22,44 g (0,2 mol) de *tert*-butóxido potásico (acros). Se añadieron 13,6 g (0,1 mol) de 1,4-butanosulfona y 1,7 g (0,01 mol) de yoduro potásico a la solución y la mezcla se calentó durante 6 horas. Después de de enfriar a temperatura ambiente la sinergista de dispersión DPS-1 se precipitó añadiendo 210 ml de acetonitrilo. El sinergista se filtró y se lavó con acetona. El rendimiento fue 42%.

Sinergista de dispersión DPS-2

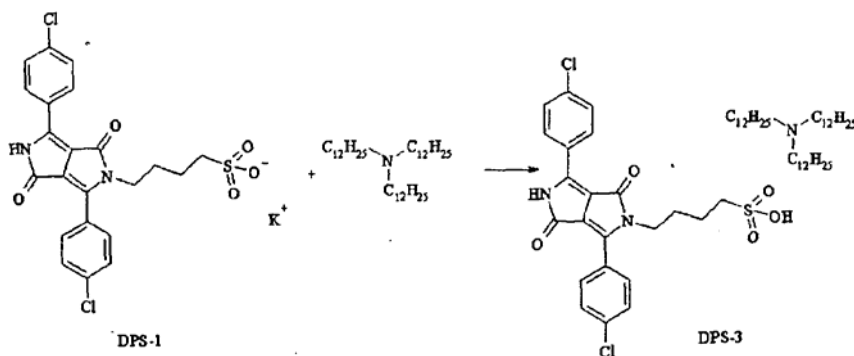
La síntesis del sinergista de dispersión DPS-2 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Una solución de 53,1 g (0,1 mol) del sinergista de dispersión DPS-1 en una mezcla de 500 ml de metanol y 60 ml de agua se calentó a aproximadamente 70 °C. Se añadieron 63 g (0,1 mol) de bromuro de dimetildioctadecilamonio y después de 15 minutos apareció un precipitado. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se filtró y se lavó con agua. El rendimiento del sinergista de dispersión DPS-2 fue del 81%.

Sinergista de dispersión DPS-3

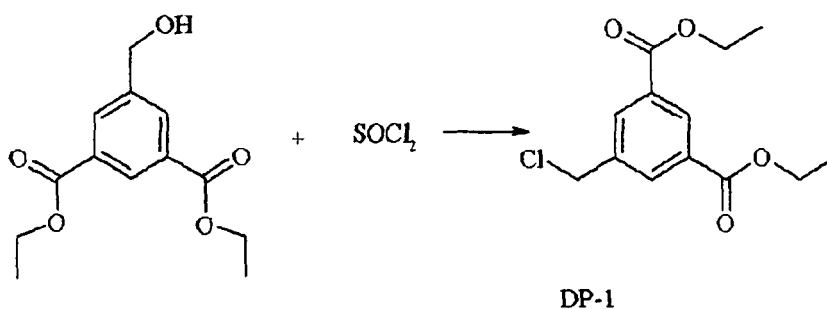
La síntesis del sinergista de dispersión DPS-3 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



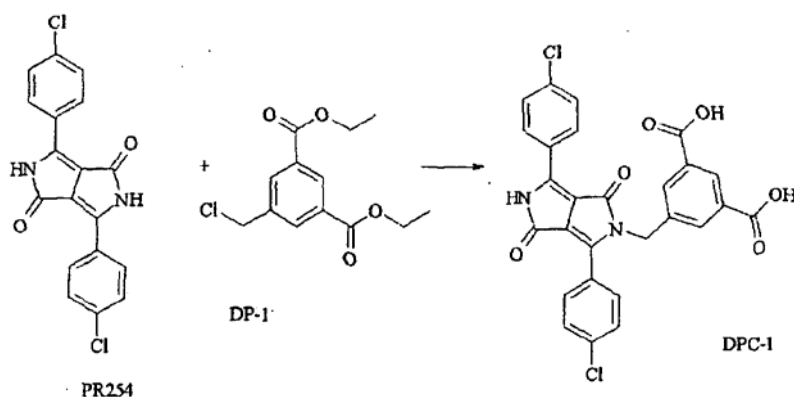
Una solución de 53,1 g (0,1 mol) del sinergista de dispersión DPS-1 en una mezcla de 600 ml de metanol y 160 ml de agua se calentó a aproximadamente 70 °C. Se añadieron 41,6 ml (0,5 mol) de ácido clorhídrico concentrado y 52,2 g (0,1 mol) de tridodecilamina y la mezcla se calentó durante 15 minutos mientras que apareció un precipitado oleoso. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 600 ml de cloruro de metileno y 150 ml de tetrabutil éter de metilo. Este sistema de 2 fases se mezcló durante 1 hora y en este momento el pigmento se disolvió en la fase orgánica. La fase orgánica se separó y se lavó con 500 ml más de agua. La evaporación de los disolventes orgánicos al vacío separó el sinergista de dispersión DPS-3. El rendimiento fue del 83%.

Sinergista de dispersión DPC-1

La síntesis del sinergista de dispersión DPC-1 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



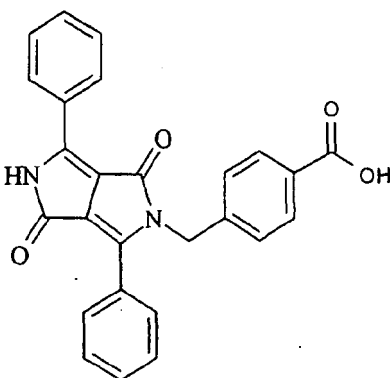
5 Se disolvieron 25 g (0,1 mol) de isoftalato de dietil-5-(hidroximetilo) en una mezcla de 100 ml de cloruro de metileno y 0,3 g dimetilacetamida (catalizador). Se añadieron gota a gota 19,6 g (0,165 mol) de cloruro de tionilo y la mezcla se agitó durante la noche. Después de este periodo, la mezcla se enfrió en un baño de hielo y se añadieron 150 ml de etanol. Aunque el cloruro de metileno se evaporó a presión reducida apareció un sólido. Este producto sólido DP-1 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de etanol. El rendimiento fue del 86%.



10 se disolvieron 35,7 g (0,1 mol) de PR254 en 500 ml de dimetilsulfóxido se disolvió mediante la adición de 22,44 g (0,2 mol) *tert*-butóxido potásico. La solución se calentó a aproximadamente 70 °C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) del compuesto DP-1. La etapa de alquilación se completó después de 4 horas, la mezcla se enfrió y se añadieron 50 ml de metanol. Un producto secundario se retiró por filtración y se añadieron 60 ml (0,6 mol) de una solución de hidróxido sódico (29%) al filtrado. La hidrolización se realizó a reflujo durante 30 minutos. Después de este periodo, se añadieron 500 ml de agua y se precipitó el sinergista de dispersión DPC-1 con 57,2 ml (1 mol) de ácido acético. El sinergista de dispersión DPC-1 se filtró y se lavó con agua. El rendimiento fue del 40%.

15 Sinergista de dispersión DPC-A

20 Un sinergista de dispersión DPC-A se sintetizó de manera análoga a DPC-9 pero teniendo ahora una sola función de ácido carboxílico.



DPC-A.

Preparación y evaluación de tintas de inyección por chorro

Todas las tintas de inyección por chorro se prepararon de la misma manera para obtener una composición como se describe en la Tabla 5, excepto que se usaron diferentes sinergistas de dispersión.

Tabla 5

Componente	% en peso
PR254	4,50
Sinergista de dispersión	0,50
Solsperse™ 32000	5,00
DEGDEE	90,00

Una composición de tinta se preparó mezclando el pigmento PR254, el dispersante polimérico Solsperse™ 32000, el sinergista de dispersión y el disolvente orgánico DEGDEE con un disolvente y tratando posteriormente esta mezcla con un procedimiento de molino de rodillos usando perlas de óxido circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro ("medios de molienda de circonio con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.). Un matraz de polietileno de 60 ml se cargó a la mitad de su volumen con perlas de molienda y 20 ml de la mezcla. El matraz se cerró con una tapa y se puso en el molino de rodillos durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando un filtro de tela.

Usando el método anterior, las tintas de inyección por chorro comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección por chorro de la invención INV-1 y INV-2 se prepararon de acuerdo con la Tabla 6. El factor de separación espectral SSF y el tamaño de partícula se determinaron para evaluar la calidad de la dispersión. La estabilidad de la dispersión se evaluó determinando el factor de separación espectral SSF y el tamaño de partícula de nuevo después de un tratamiento térmico de 7 días a 80 °C. Los resultados se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 6

Tinta de inyección por chorro	Sinergista de dispersión	Antes de tratamiento térmico		Después de 7 días a 80C	
		SSF	Tamaño de partícula (nm)	Pérdida en SSF	Tamaño de partícula (nm)
COMP-1	Ninguno	32	215	53%	437
COMP-2	DPS-1	53	155	49%	391
COMP-3	DPS-2	29	210	31%	431
COMP-4	DPS-3	100	108	64%	339
INV-1	DPC-1	142	93	25%	106
INV-2	DPC-9	114	136	9%	99
COMP-5	DPC-A	115	139	53%	141

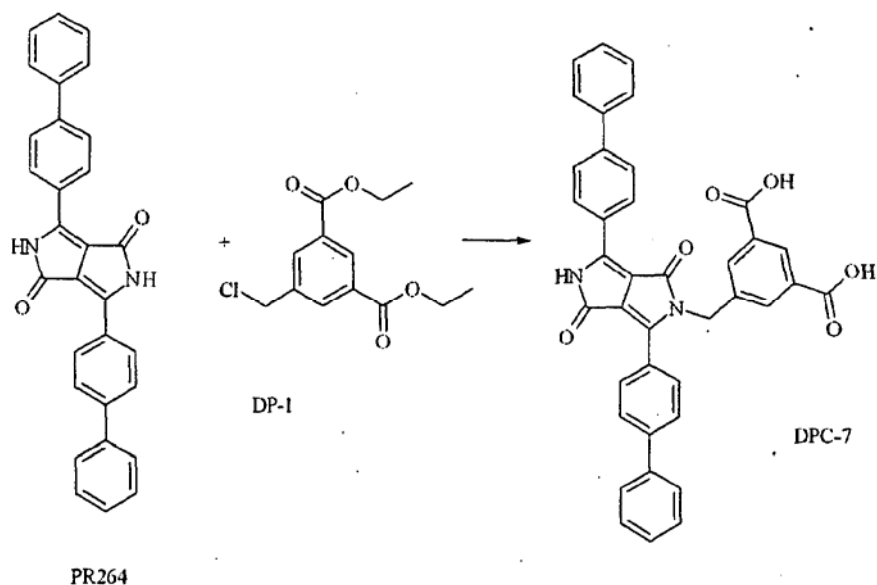
De la Tabla 6, debe aclararse que solo las tintas de inyección por chorro de la invención INV-1 y INV-2, que usan compuestos de dicetopirrol-pirrol que contienen dos funciones de ácido carboxílico como sinergistas de dispersión liberan tintas de inyección por chorro pigmentadas de calidad y estabilidad superior en comparación con los compuestos de dicetopirrol-pirrol que solo tienen una función de ácido carboxílico, una función de ácido sulfónico o sales de los mimos.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la síntesis de sinergistas de dispersión obtenidos a partir de los pigmentos C.I. Pigmento Naranja 71, C.I. Pigmento Naranja 73 y C.I. Pigmento Rojo 264.

Sinergista de dispersión DPC-7

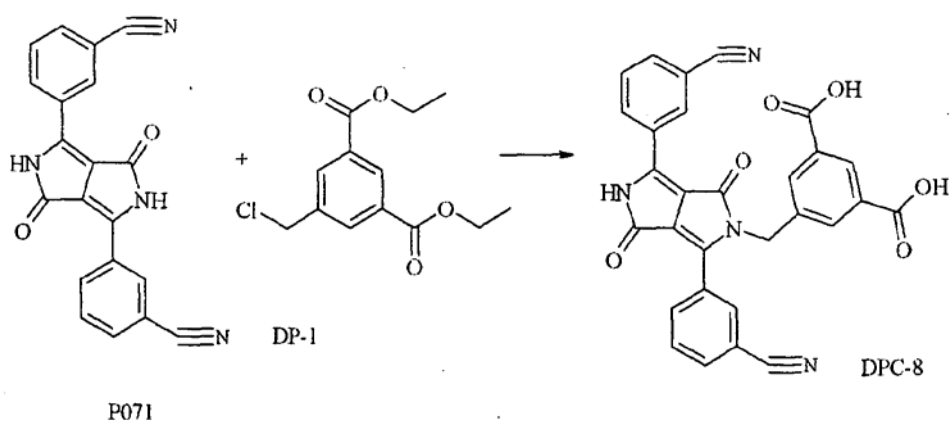
La síntesis del sinergista de dispersión DPC-7 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Se disolvieron 44,0 g (0,1 mol) de PR264 (=C.I. Pigmento Rojo 264) en 500 ml dimetilsulfóxido mediante la adición de 22,44 g (0,2 mol) *terc*-butóxido potásico. La solución se calentó a aproximadamente 70 °C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) de compuesto DP-1. La etapa de alquilación se completó después de 4 horas y la mezcla se enfrió a 50 °C. Se añadieron 500 ml de metanol y el producto de partida sin reaccionar se retiró por filtración. Se comenzó la hidrolización con la adición de 60 ml (0,6 mol) de una solución al 29% hidróxido sódico al filtrado. La solución se calentó a 55 °C y después de 30 minutos se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron 57,2 ml (1 mol) de ácido acético y el sinergista se precipitó con agua. El sinergista de dispersión DPC-7 se filtró y se lavó con agua. El rendimiento fue del 16%.

Sinergista de dispersión DPC-8

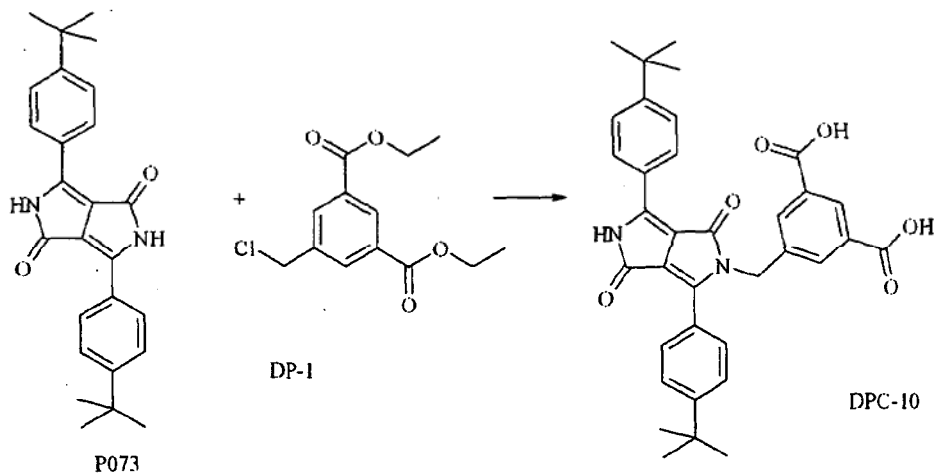
La síntesis del sinergista de dispersión DPC-8 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Se disolvieron 33,8 g (0,1 mol) de P071 (= C.I. Pigmento Naranja 71) en 500 ml dimetilsulfóxido mediante la adición de 22,44 g (0,2 mol) *terc*-butóxido potásico. La solución se calentó a aproximadamente 70 °C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) de compuesto DP-1. La etapa de alquilación se completó después de 2 horas y la mezcla se enfrió a 50 °C. Se añadieron 500 ml de metanol y 60 ml (0,6 mol) de una solución al 29% de hidróxido sódico y la mezcla se agitó a 50 °C. Después de 30 minutos el producto de partida sin reaccionar retiró por filtración. Se añadieron 57,2 ml (1 mol) de ácido acético al filtrado y el sinergista se precipitó con agua. El sinergista de dispersión DPC-8 se filtró y se lavó con agua. El rendimiento fue del 32%.

Sinergista de dispersión DPC-10

La síntesis del sinergista de dispersión DPC-10 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis:



Se disolvieron 40,0 g (0,1 mol) de P073 (=C.I. Pigmento Naranja 73) en 500 ml dimetilsulfóxido mediante la adición de 22,44 g (0,2 mol) *tert*-butóxido potásico. La solución se calentó a aproximadamente 70 °C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) de compuesto DP-1. La etapa de alquilación se completó después de 2 horas y la mezcla se enfrió a 50 °C. Se añadieron 500 ml de metanol y 60 ml (0,6 mol) de una solución al 29% hidróxido sódico y la mezcla se agitó a 50 °C. Después de 30 minutos el producto sin reaccionar se retiró por filtración. Se añadieron 57,2 ml (1mol) de ácido acético al filtrado y el sinergista se precipitó con agua. El sinergista de dispersión DPC-10 se filtró y se lavó con agua. El rendimiento fue del 46%.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra que se obtuvieron tintas de inyección por chorro de C.I. Pigmento Naranja 71 estables no acuosas con alta calidad de dispersión para producir imágenes de alta calidad de imagen cuando se usó un derivado de dicetopirrol-pirrol que contenía dos grupos carboxilo.

Preparación y evaluación de la tinta de inyección por chorros

Se prepararon tintas de inyección por chorro exactamente de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó el pigmento P071 en lugar de PR254 junto con sinergistas de dispersión diferentes.

Las tintas de inyección por chorro comparativas COMP-6 y COMP-7 y las tintas de inyección por chorro de la invención INV-3 y INV-4 se prepararon de acuerdo con Tabla 7. El factor de separación espectral SSF y el tamaño de partícula se determinaron para evaluar la calidad de la dispersión. La estabilidad de la dispersión se evaluó determinando el factor de separación espectral SSF y el tamaño de partícula de nuevo después de un tratamiento térmico de 7 días a 80 °C. Los resultados se enumeran en la Tabla 7.

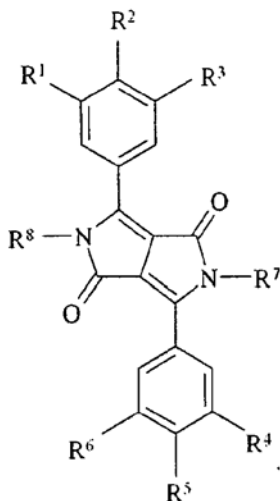
Tabla 7

Tinta de inyección por chorro	Sinergista de dispersión	Antes de tratamiento térmico		Después de 7 días a 80C	
		SSF	Tamaño de partícula (nm)	Pérdida en SSF	Tamaño de partícula (nm)
COMP-6	Ninguno	177	116	76%	306
INV-3	DPC-1	153	106	57%	146
INV-4	DPC-9	120	140	0%	97
COMP-7	DPC-A	187	148	64%	132

De la Tabla 7, debe aclararse que solo las tintas de inyección por chorro de la invención INV-3 y INV-4 que usan compuestos de dicetopirrol-pirrol que contienen dos funciones de ácido carboxílico como sinergista de dispersión liberan tintas de inyección por chorro pigmentadas de calidad y estabilidad superior en comparación con las tintas de inyección por chorro comparativas COMP-6 y COMP-7 en ausencia de un sinergista de dispersión o conteniendo un compuesto de dicetopirrol-pirrol que solo tiene una función de ácido carboxílico.

REIVINDICACIONES

1. Un compuestos de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la Fórmula (I):



Fórmula (I)

5

en la que

R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo ciano y un grupo ácido;

10 R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano; y

caracterizada por que uno de R^7 y R^8 es un grupo que comprende dos funciones ácidas mientras que el otro de R^7 y R^8 representa hidrógeno.

15 2. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 1, en el que grupo ácido para R^1 , R^2 y/o R^3 es un grupo carboxilo.

20 3. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 2, en el que R^1 y R^3 representa un grupo carboxilo y R^2 representa hidrógeno.

4. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano.

25 5. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 4, en el que R^1 , R^3 , R^4 y R^6 representan hidrógeno.

6. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 5, en el que R^2 y R^5 representan hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo fenilo.

30 7. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo de ácido alcanóico, un grupo de ácido alicíclico, un grupo de ácido heterocíclico, un grupo de ácido heteroaromático y un grupo de ácido aromático.

35 8. El compuesto de dicetopirrolo-pirrol de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el grupo de ácido aromático es un grupo de ácido ftálico, un grupo de ácido isoftálico o un grupo de ácido tereftálico.

40 9. Una dispersión de pigmento no acuosa que comprende el compuesto de dicetopirrolo-pirrol como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 8.

45 10. La dispersión de pigmento no acuosa de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el pigmento se selecciona entre el grupo que consiste en C.I. Pigmento Naranja 71, C.I. Pigmento Naranja 73, C.I. Pigmento Naranja 81, C.I. Pigmento Rojo 254, C.I. Pigmento Rojo 255, C.I. Pigmento Rojo 264, C.I. Pigmento Rojo 270, C.I. Pigmento Rojo 272 y cristales mixtos de los mismos.

11. La dispersión de pigmento no acuosa de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en la que la dispersión de pigmento es una tinta de inyección por chorro curable.
- 5 12. Un método para formar una dispersión de pigmento que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar un compuesto de dicetopirroló-pirrol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
- (b) transformar al menos uno de las dos funciones ácidas del grupo que comprende dos funciones ácidas R^7 o R^8 del compuesto de dicetopirroló-pirrol en un grupo salino; y
- 10 (c) mezclar el compuesto de dicetopirroló-pirrol con un pigmento en un medio de dispersión.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho grupo sal de R^7 o R^8 es un grupo de sal de ácido de amonio.
- 15 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho grupo de sal de ácido de amonio es un grupo amonio sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en $^+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, $^+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, $^+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})$, $^+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_8H_{17})$, $^+NH(C_8H_{17})_3$, $^+NH(C_{10}H_{21})_3$, $^+NH(C_{12}H_{25})_3$ y $^+NH(C_{18}H_{35})_3$.
- 20 15. Uso del compuesto de dicetopirroló-pirrol como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 8 para formar una capa de recubrimiento.