

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 403 632**

(51) Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2005 E 05111356 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1790696**

(54) Título: **Dispersiones de pigmento no acuosas que contienen sinergistas de dispersión específicos**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2013

(73) Titular/es:

**AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
SEPTESTRAAT 27
2640 MORTSEL, BE**

(72) Inventor/es:

**DEROOVER, GEERT y
POINT, NICOLAS**

(74) Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 403 632 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

Dispersiones de pigmento no acuosas que contienen sinergistas de dispersión específicos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a dispersiones de pigmento estables y tintas de inyección pigmentadas que contienen pigmentos de color estabilizados mediante dispersantes poliméricos en un medio no acuoso usando sinergistas de dispersión que presentan una similitud estructural con los pigmentos de color.

10 **Antecedentes de la invención**

Las dispersiones de pigmento se preparan usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas de pigmentos en un medio de dispersión. Los dispersantes son generalmente materiales tensioactivos que presentan una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante reduce sustancialmente la energía de dispersión necesaria. Las partículas de pigmentos dispersas pueden tender a reaglomerarse tras la dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. Además, la utilización de dispersantes contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmentos.

20 El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se usa para tintas de inyección. Una dispersión inadecuada se manifiesta en forma de aumentos de viscosidad en sistemas líquidos, pérdidas de brillo y/o cambios de matiz. Además, es necesaria una dispersión particularmente buena de las partículas pigmentarias para garantizar un paso fluido de las partículas pigmentarias a través de las boquillas del cabezal de impresión, que apenas suelen tener unos cuantos micrómetros de diámetro. Además, en los períodos de espera de la impresora, debe evitarse la aglomeración de las partículas pigmentarias y la obstrucción de las boquillas de la impresora asociada con ella.

30 Los dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula grupos denominados de anclaje que se adsorben a los pigmentos que van a dispersarse. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas que son compatibles con el medio de dispersión y, al hacerlo, estabilizan las partículas pigmentarias en el medio de dispersión. Los dispersantes poliméricos típicos son basados en copolímeros de injerto y copolímeros de bloque.

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

40 La preparación de dispersiones adecuadas y térmicamente estables con partículas submicrométricas es más difícil en caso de tintas de inyección no acuosas, como las tintas de inyección basadas en disolventes, las tintas de inyección basadas en aceites y las tintas de inyección curables por radiación. Cuando presentan una superficie no polar, los pigmentos son especialmente difíciles de dispersar.

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

50 Otra estrategia para la dispersión de pigmentos con superficies no polares en medios de dispersión no acuosos es cambiar la superficie por una superficie más polar añadiendo compuestos denominados sinergistas de dispersión. Un sinergista de dispersión es un compuesto que fomenta la adsorción del dispersante polimérico en la superficie del pigmento. Se sugiere que el sinergista presente la estructura química del pigmento, es decir, que comprenda uno o más grupos ácido sulfónico o sales de amonio del/de los mismo(s).

60 El documento **US 4461647** (ICI) describe una dispersión de un pigmento en un líquido orgánico que contiene un compuesto disazonoico asimétrico insoluble en agua que comprende un grupo divalente central sin sustituyentes ácidos y otros sustituyentes iónicos unido mediante grupos azo a dos grupos terminales monovalentes y que se caracteriza por el hecho de que un grupo terminal, el primero, carece de sustituyentes ácidos y otros sustituyentes iónicos y el otro grupo terminal, el segundo, porta un solo grupo sal del ácido amónico sustituido.

65 El documento **US 4057436** (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos usando agentes dispersantes poliméricos o resinosos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado en el que existen entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos 3 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 fluidificante en el que el catión de amonio dicuaternario contiene dos o más átomos de nitrógeno.

- 5 Hasta donde alcanza nuestro conocimiento solo se han comercializado dos productos, pigmento azul C.I. 15 y pigmento amarillo C.I. 12, que en ambos casos han sido sustituidos por grupos de ácido sulfónico. Aunque estos sinergistas de dispersión funcionan bien con algunos pigmentos, no ofrecen una calidad de dispersión aceptable en muchos otros pigmentos en medios no acuosos.
 - 10 El documento **EP 1146088 A** (TOYO INK MFG CO) describe un método para la producción de un pigmento disazo en el cual tiene lugar una reacción de acoplamiento mientras que se administra a una solución acuosa ácida una solución acuosa de tetrazol que contiene un componente de tetrazol de bencidina y una solución acuosa de acoplador que contiene una mezcla de componentes de acoplamiento.
 - 15 El documento **EP 0957136 A** (DAINIPPON INK & CHEMICALS) describe un pigmento con una excelente dispersibilidad y una composición de pigmento disazo que comprende un pigmento disazo y un aditivo para un pigmento disazo que contiene seis tipos de compuestos disazos y que se forma mediante m-xilidida de ácido acético reactiva, o-toluidida de ácido acético y ácido benzoico de 2-acetoacetilamino, los cuales actúan como componentes de acoplamiento, con un componente de tetrazol de 3,3-diclorobencidina, que actúa como componente de tetrazol.
 - 20 El documento **US 3759731** (HOECHST) describe un pigmento/sinergista de dispersión combinado con una resina alquílica modificada con aceite (consúltese el ejemplo 10) que normalmente se utiliza como aglutinante pero que contiene además propiedades dispersantes.
 - 25 El documento **GB 2356634** (ILFORD IMAGING) trata sobre grupos COO que contienen derivados de pigmentos empleados en sistemas acuosos.
- Existe una necesidad de dispersar otros pigmentos, ya que cada uno de ellos posee un conjunto distinto de propiedades. Los pigmentos de las tintas de inyección se seleccionan en función de las propiedades necesarias para su aplicación. De este modo, en aplicaciones de chorro de tinta para exteriores la estabilidad a la luz puede ser más importante que la generación de imágenes de chorro de tinta con una fuerza de color elevada.
- Para una calidad de imagen consistente, las tintas de inyección requieren una estabilidad de dispersión que permita soportar altas temperaturas (por encima de 60 °C) durante el transporte de la tinta hasta los usuarios, realizar una eyeción de tintas a temperaturas elevadas y tolerar cambios en el medio de dispersión de la tinta de inyección durante su utilización, como por ejemplo la evaporación del disolvente y el aumento de concentraciones de humectantes, penetrantes y otros aditivos.
- Por lo tanto, es muy deseable poder preparar tintas de inyección pigmentadas estables usando sinergistas de dispersión en un medio no acuoso para una amplia gama de pigmentos de color.

Objetos de la presente invención

- 45 Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones de pigmentos no acuosas que ofrezcan una alta estabilidad de dispersión.
- 50 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar sinergistas de dispersión para dispersar una amplia gama de pigmentos de color.

55 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de inyección no acuosas estables que generen imágenes de gran calidad y con una densidad óptica elevada.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Resumen de la presente invención

Sorprendentemente se ha descubierto que las tintas de inyección con una densidad óptica elevada y una alta estabilidad de dispersión se obtuvieron en medios de dispersión no acuosos usando un sinergista de dispersión de color en el que la parte aniónica coloreada del sinergista de dispersión presenta una similitud estructural con el pigmento de color pero con un tamaño inferior al tamaño del pigmento de color.

Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento no acuosa tal y como se define en la reivindicación 1.

Divulgación de la presente invención

Definiciones

- El término "colorante", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.
- 5 El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.
- 10 El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l en este medio.
- 15 El término "C.I." se utiliza en la presente solicitud como una abreviatura de *Colour Index* (Índice de Color).
- 20 El término "dispersión", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una mezcla íntima de al menos dos substancias, una de las cuales - denominada etapa dispersa o coloide - se encuentra distribuida uniformemente en un estado muy finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.
- 25 El término "dispersión de pigmento no acuosa", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una dispersión de pigmento que no contiene o que casi no contiene agua, es decir, que presenta un contenido de agua inferior a 5% en peso en relación con la dispersión de pigmento.
- 30 El término "radiación actínica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.
- 35 El término "factor de separación espectral", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción de la absorbancia máxima A_{\max} (medida en una longitud de onda λ_{\max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} (determinada en una longitud de onda superior λ_{ref}).
- 40 La abreviatura "SSF" (siglas en inglés), tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al factor de separación espectral.
- 45 El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y tercbutilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo, etc.
- 50 El término "grupo acilo" hace referencia a los grupos -(C=O)-arilo y -(C=O)-alquilo.
- 55 El término "grupo alifático" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicílicos saturados.
- 60 El término "grupo alifático insaturado" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicílicos que contienen al menos un doble o triple enlace.
- 65 El término "grupo aromático", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos que se caracterizan por presentar grandes energías de resonancia, por ejemplo de benceno, naftaleno y antraceno.
- 70 El término "grupo hidrocarburo alicíclico" hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono cíclicos que no forman un grupo aromático, por ejemplo ciclohexano.
- 75 El término "sustituido", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, se refiere a que uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno de uno o más átomos de carbono en un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo aromático o un grupo alifático están sustituidos por otro átomo, por ejemplo un átomo de halógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de teluro. Dichos sustituyentes incluyen grupos hidroxilo, grupos éter, grupos ácidos carboxílicos, grupos éster y grupos amina.
- 80 El término "grupo heteroaromático" hace referencia a un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos se sustituye por un átomo distinto del carbono, como por ejemplo un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de teluro.
- 85 El término "grupo heterocíclico" hace referencia a un grupo hidrocarburo alicíclico en el que al menos uno de los átomos de carbono cíclicos se sustituye por un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un

átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de teluro.

Dispersiones de pigmento

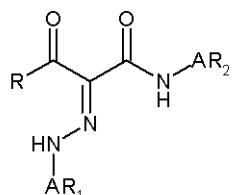
- 5 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención contiene al menos cuatro componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante polimérico, (iii) un sinergista de dispersión y (iv) un medio de dispersión.
- 10 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un tensioactivo.
- 15 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un biocida.
- 20 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta.
- 25 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención es preferiblemente una tinta de inyección seleccionada a partir del grupo consistente en tintas de inyección pigmentadas basadas en disolvente orgánico, basadas en aceite y curables. La tinta de inyección pigmentada curable debe ser, preferiblemente, curable por radiación. La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada debe ser, preferiblemente, inferior a 100 mPa.s a 30 °C. Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección pigmentada es inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 6 y 10 mPas a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de expulsión por chorro entre 10 y 70 °C.
- 30 La dispersión de pigmento curable puede contener como medio de dispersión monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que posean diferentes grados de funcionalidad. Puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o de funcionalidades más elevadas. La tinta de inyección pigmentada curable puede incluir un catalizador denominado iniciador para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero debe ser preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que la que necesitan los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión de pigmento curable puede ser un iniciador Norrish tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador de fotoácido.

Sinergistas de dispersión

- 35 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención contiene al menos un sinergista de dispersión. Puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de dispersión.
- 40 Los sinergistas de dispersión se componen de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión debe mostrar una cierta similitud con el pigmento de color, pero también debe tener un peso molecular inferior al peso molecular del pigmento de color. La parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.
- 45 El sinergista debe ser adicional con respecto a la cantidad de dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.
- 50 Parte aniónica de los sinergistas de dispersión
- La parte aniónica del sinergista de dispersión contiene al menos un anión carboxilato. En una realización preferida de la invención, el anión carboxilato mínimo contiene un protón como equivalente catiónico que forma un grupo ácido carboxílico. El sinergista de dispersión puede contener dos o más grupos ácidos carboxílicos, preferiblemente en una posición meta o posición para en el anillo fenilo. La utilización de combinaciones con otros tipos de grupos ácidos o sales de los mismos, como por ejemplo el ácido sulfónico y el ácido fosfórico o sus sales, también puede plantear ventajas.
- 55 La parte aniónica del sinergista de dispersión debe tener un peso molecular inferior al del pigmento de color. El peso molecular del parte aniónica del sinergista es preferiblemente inferior al 98%, preferiblemente inferior al 95% y lo más preferiblemente inferior al 90% del peso molecular del pigmento de color. Preferiblemente, la parte aniónica del sinergista de dispersión tiene un peso molecular inferior a 700, más preferiblemente inferior a 600.
- 60 La parte aniónica del sinergista de dispersión también debe presentar una similitud con el pigmento de color. La similitud se define mediante un coeficiente de similitud que calcula el grado de similitud basado en el número de átomos que el pigmento y el sinergista de dispersión tienen en común, teniendo en cuenta el número total de átomos

en el pigmento y el sinergista de dispersión.

En una realización, la dispersión de pigmento no acuosa contiene un sinergista de dispersión representado mediante la Fórmula (I) :



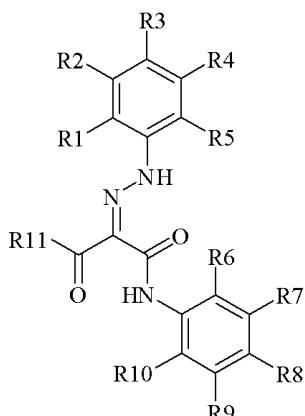
5

Fórmula (I)

en la que

10 AR₁ y AR₂ representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, con la condición de que uno de R, AR₁ y AR₂ contenga al menos un anión carboxilato.

En una realización preferida, la dispersión de pigmento no acuosa contiene un sinergista de dispersión representado mediante la Fórmula (II) :



15

Fórmula (II)

en la que

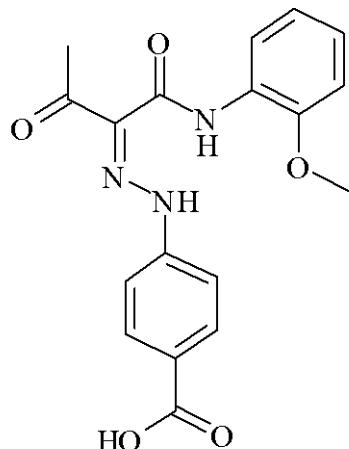
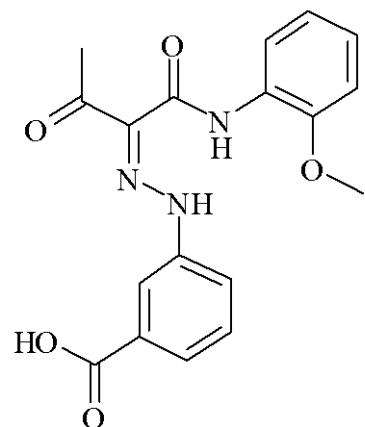
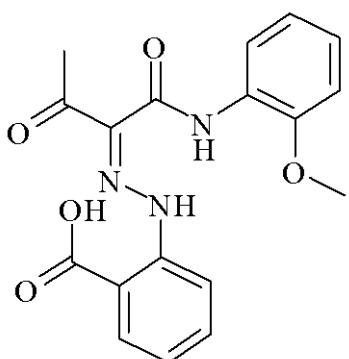
uno de los elementos R1 a R11 representa o contiene al menos un anión carboxilato y su protón o catión;

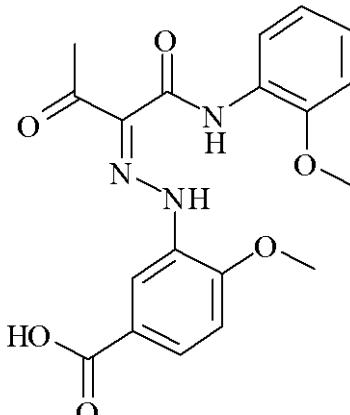
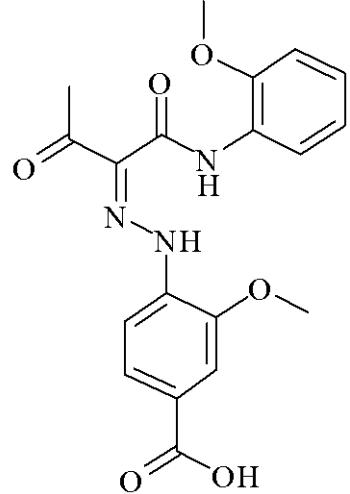
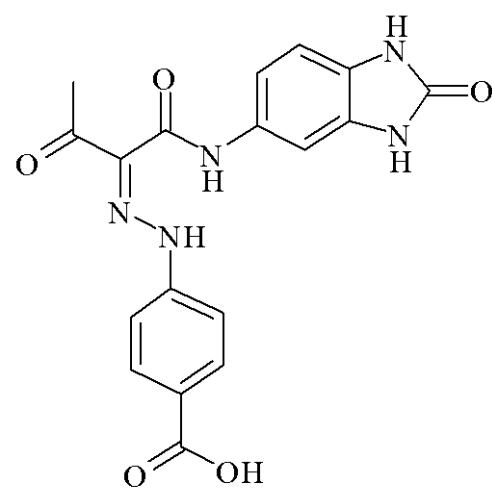
20 R1 a R11, si no representan o contienen dicho al menos un anión carboxilato mínimo y su protón o catión, se seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxí, un grupo alcohol, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitró, un grupo amida y un átomo de halógeno, o

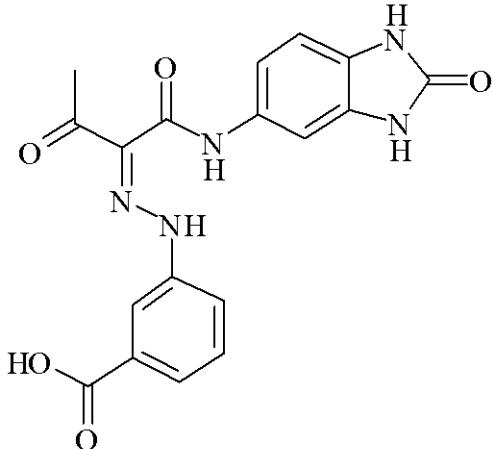
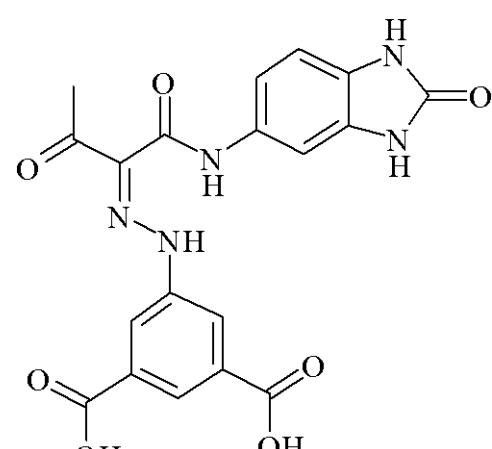
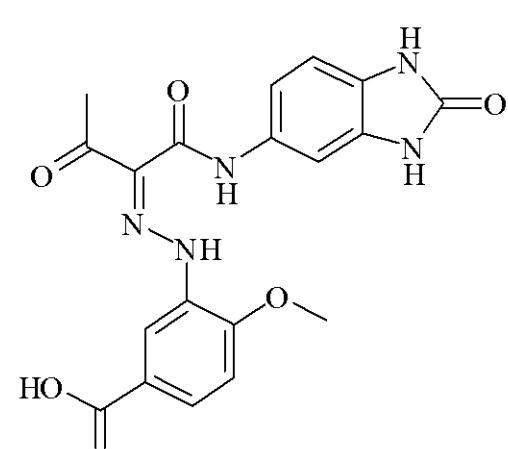
25 R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico. Preferiblemente, el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es imidazolona o 2,3-dihidroxipirazina, de manera que en la Fórmula (II) se formen un anillo de benzimidazolona y un anillo de 2,3-dihidroxiquinolalina, respectivamente.

Los sinergistas de dispersión adecuados de la Fórmula (I) incluyen los sinergistas de dispersión descritos en la Tabla 1.

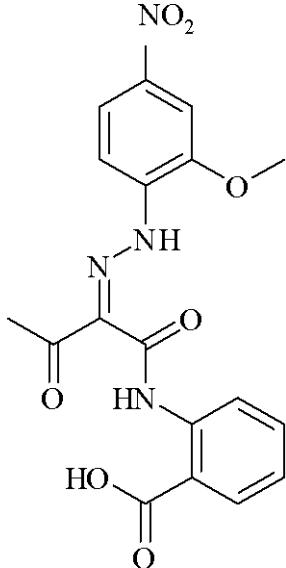
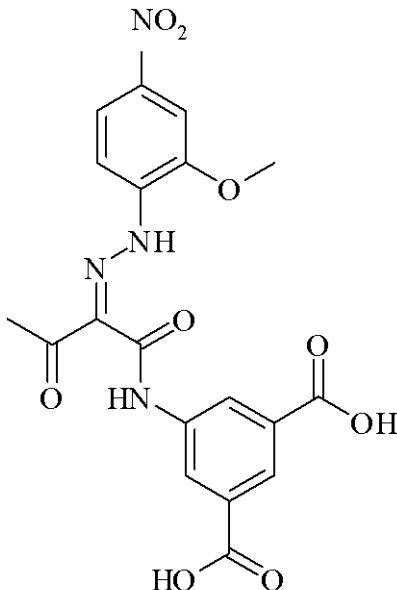
Tabla 1

SYN-1	
SYN-2	
SYN-3	

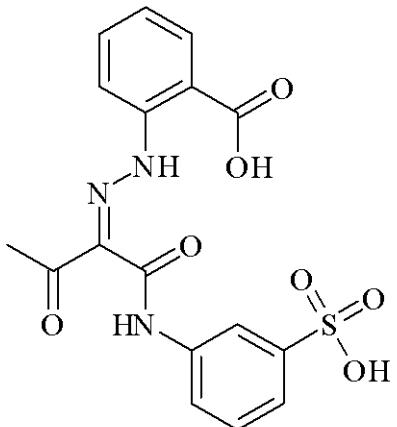
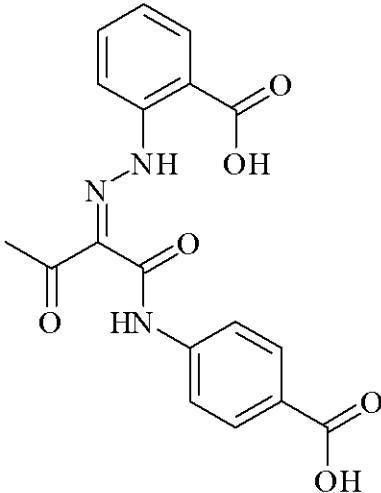
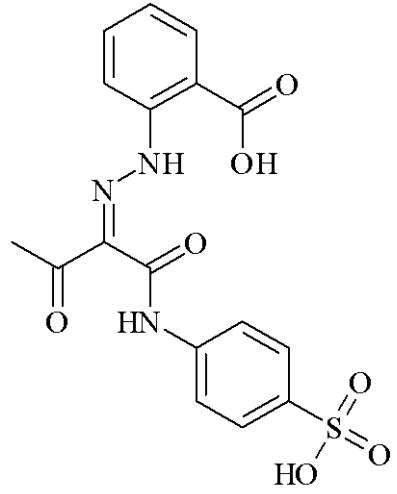
SYN-4	 <p>The chemical structure of SYN-4 is a 2,5-dioxoimidazolidine derivative. It features a central imidazolidine ring with carbonyl groups at positions 2 and 5. A 4-methoxyphenyl group is attached to the nitrogen atom at position 4. A 4-methoxybenzylidene group is attached to the nitrogen atom at position 5.</p>
SYN-5	 <p>The chemical structure of SYN-5 is similar to SYN-4, but it includes a carboxylic acid side chain (HOOC-COOH) attached to the 4-methoxyphenyl group.</p>
SYN-6	 <p>The chemical structure of SYN-6 is similar to SYN-4, but it includes a benzimidazole side chain attached to the 4-methoxyphenyl group.</p>

SYN-7	
SYN-8	
SYN-9	

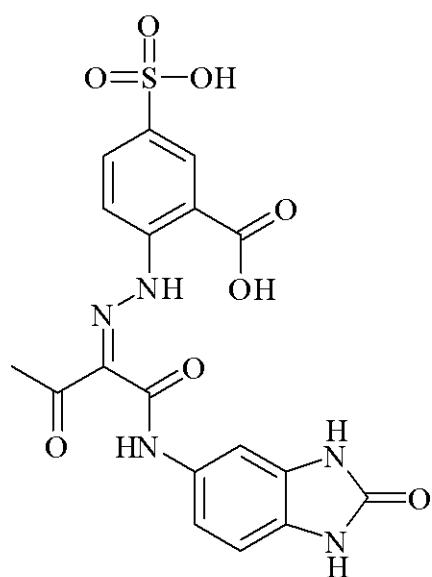
SYN-10	
SYN-11	

SYN-12	 <p>The chemical structure of SYN-12 consists of a central triazine ring substituted with two acetyl groups at the 2 and 4 positions. The 6-position of the triazine is linked via an amide group (HN) to the 2-position of a 4-hydroxyphenyl ring. This phenyl ring also has a carboxylic acid group (-COOH) at the para position.</p>
SYN-13	 <p>The chemical structure of SYN-13 is similar to SYN-12, but the 4-hydroxyphenyl ring is substituted with a carboxylic acid group (-COOH) at the para position instead of the hydroxyl group.</p>

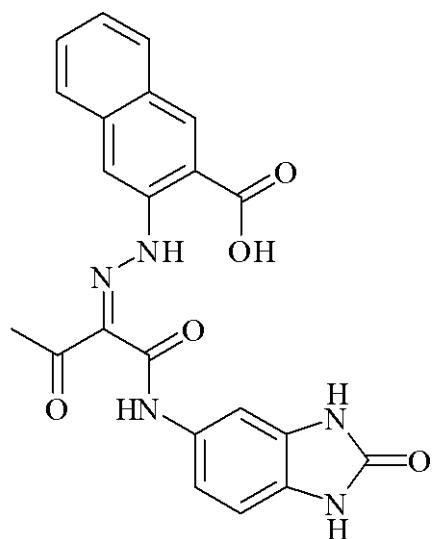
SYN-14	<p>The chemical structure of SYN-14 is a 2,5-disubstituted imidazole derivative. It features a 4-hydroxyphenyl group at position 2 and another 4-hydroxyphenyl group at position 5. The 2-position also has a carboxylic acid group (-COOH) and a hydroxyl group (-OH). The 5-position has a hydroxyl group (-OH) and a carboxylic acid group (-COOH).</p>
SYN-15	<p>The chemical structure of SYN-15 is a 2,5-disubstituted imidazole derivative. It features a 4-hydroxyphenyl group at position 2 and another 4-hydroxyphenyl group at position 5. The 2-position also has a carboxylic acid group (-COOH) and a hydroxyl group (-OH). The 5-position has a hydroxyl group (-OH) and a carboxylic acid group (-COOH).</p>
SYN-16	<p>The chemical structure of SYN-16 is a 2,5-disubstituted imidazole derivative. It features a 4-hydroxyphenyl group at position 2 and another 4-hydroxyphenyl group at position 5. The 2-position also has a carboxylic acid group (-COOH) and a hydroxyl group (-OH). The 5-position has a hydroxyl group (-OH) and a carboxylic acid group (-COOH).</p>

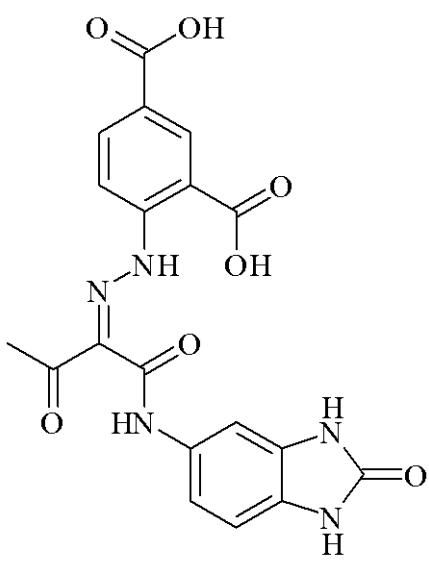
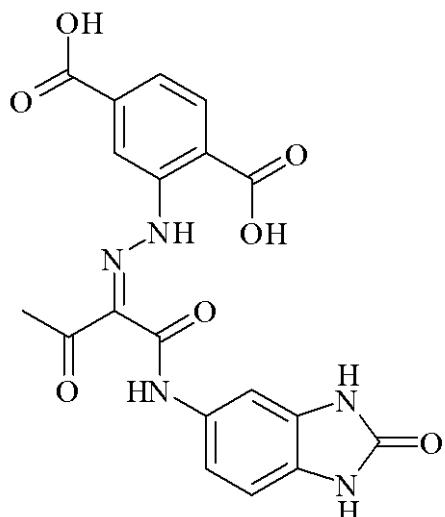
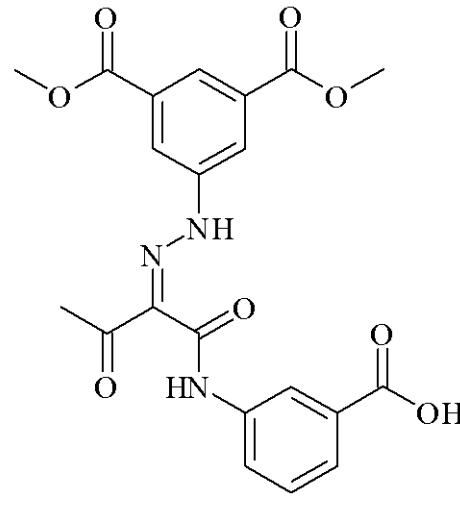
SYN-17	
SYN-18	
SYN-19	

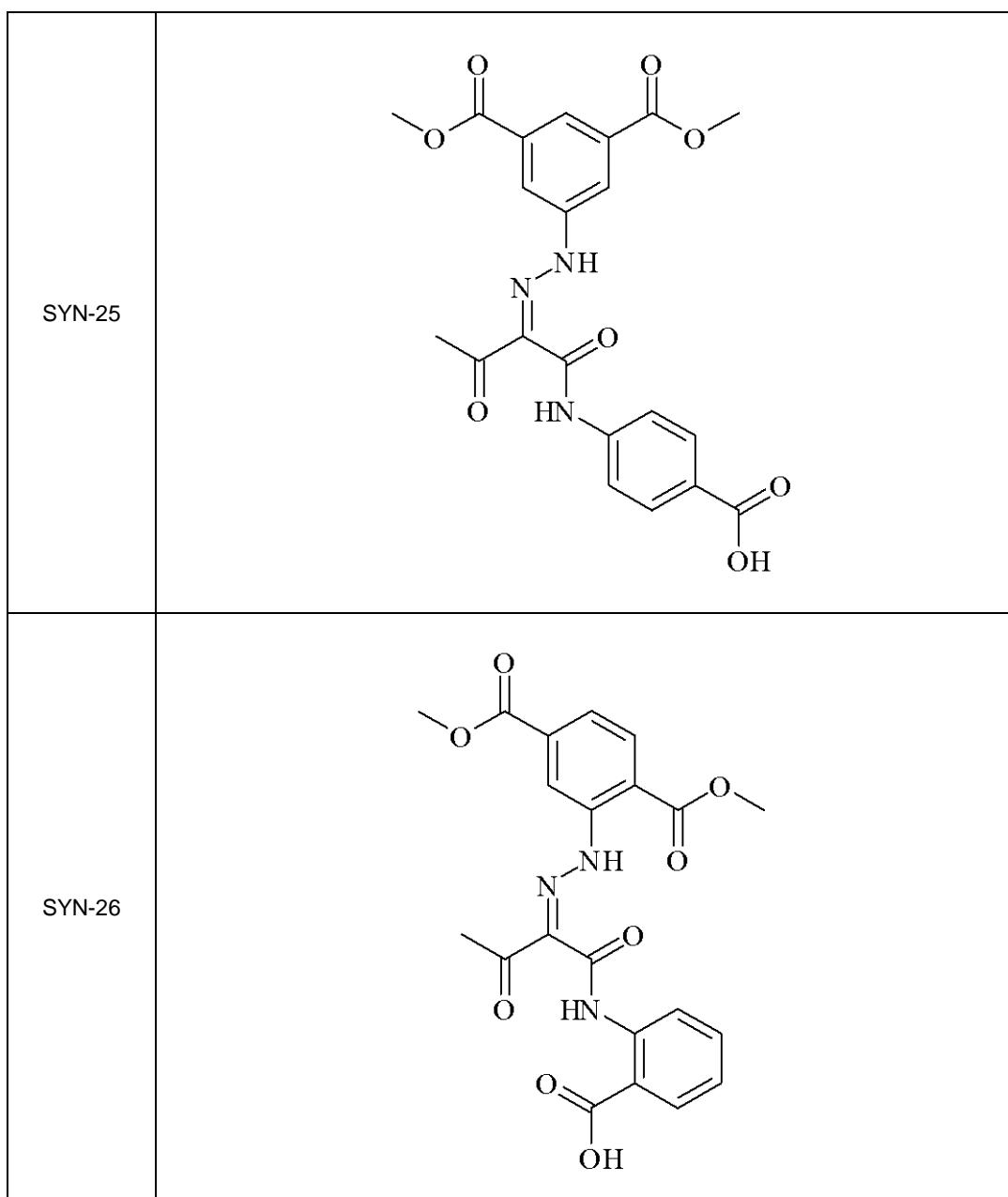
SYN-20

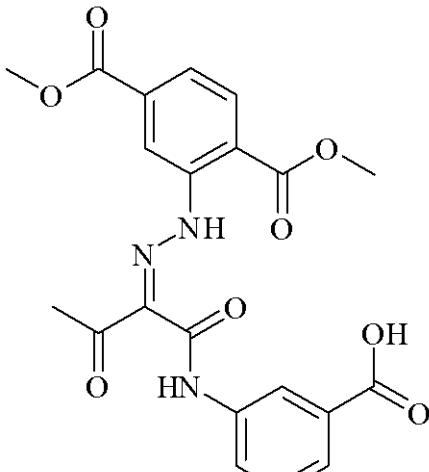
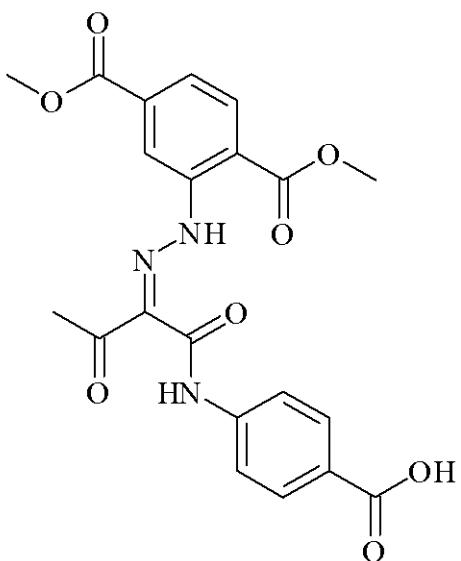


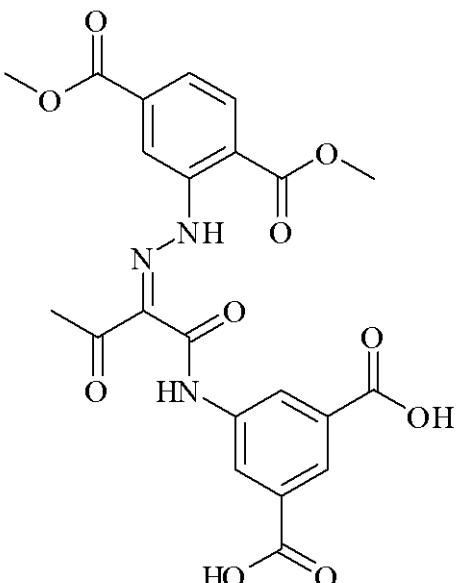
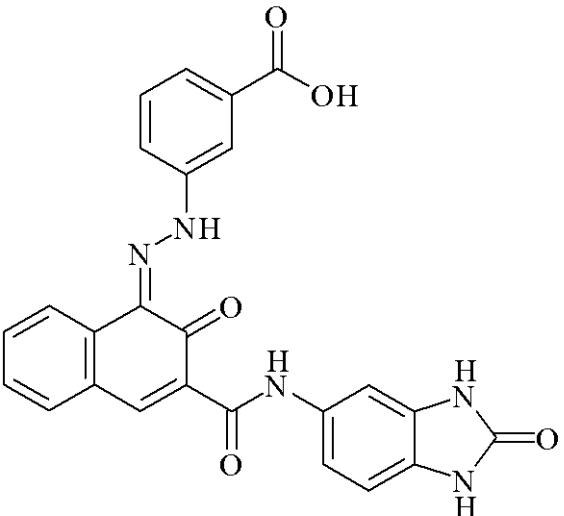
SYN-21

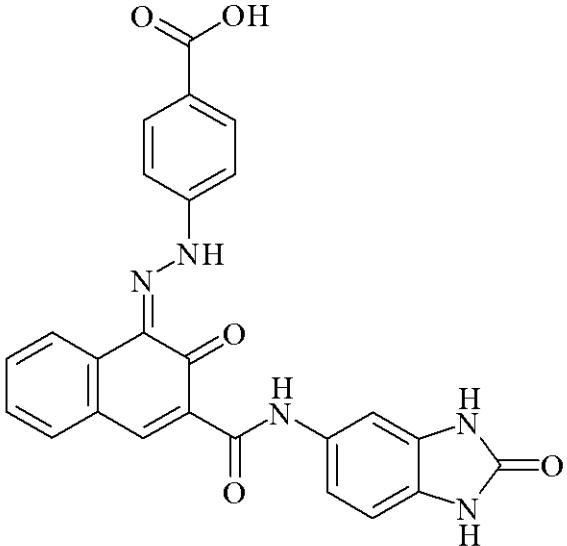
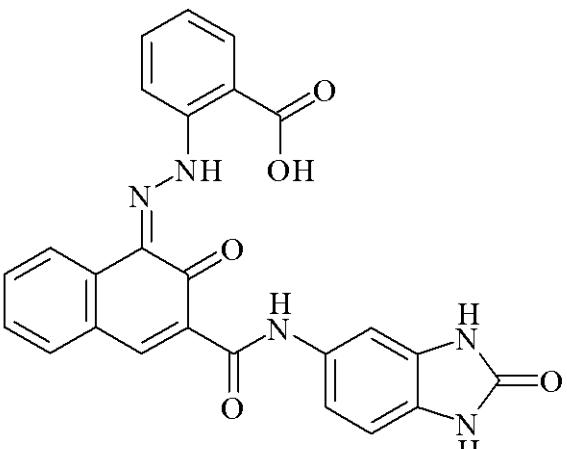
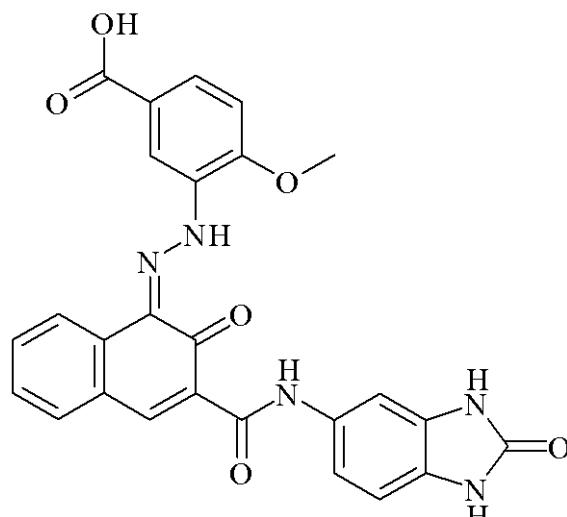


	
SYN-23	
SYN-24	

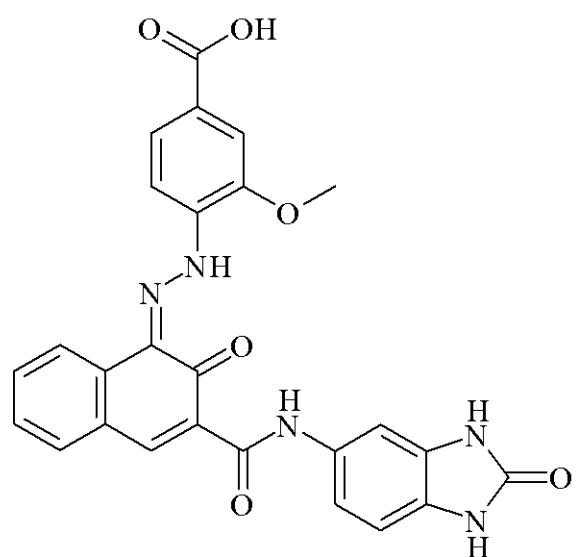


SYN-27	
SYN-28	

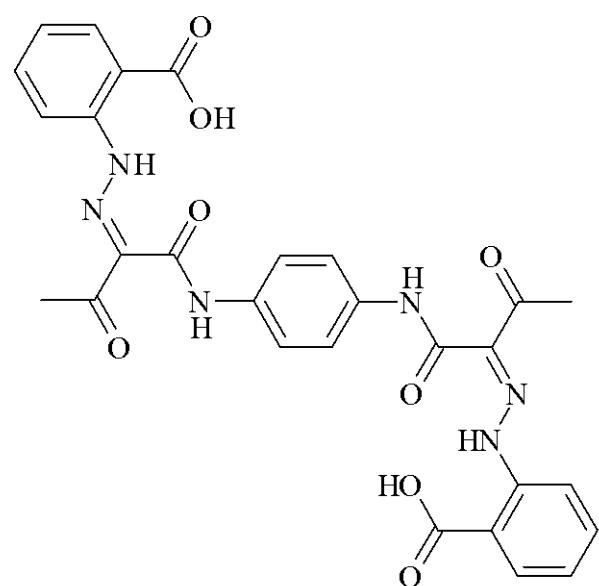
	 <p>SYN-29</p>
	 <p>SYN-30</p>

SYN-31	 <p>The chemical structure of SYN-31 features a 2,3-dihydroquinolin-2-one core. At position 6, it has an amide group (-CONH-) attached to a 2-hydrazinylbenzyl group. The benzyl group consists of a phenyl ring substituted with a carboxylic acid group (-COOH) at the para position.</p>
SYN-32	 <p>The chemical structure of SYN-32 features a 2,3-dihydroquinolin-2-one core. At position 6, it has an amide group (-CONH-) attached to a 2-hydrazinylbenzyl group. The benzyl group consists of a phenyl ring substituted with a hydroxymethyl group (-CH(OH)2) at the para position.</p>
SYN-33	 <p>The chemical structure of SYN-33 features a 2,3-dihydroquinolin-2-one core. At position 6, it has an amide group (-CONH-) attached to a 2-hydrazinylbenzyl group. The benzyl group consists of a phenyl ring substituted with a methoxymethyl group (-CH2OCH3) at the para position and a hydroxyl group (-OH) at the meta position.</p>

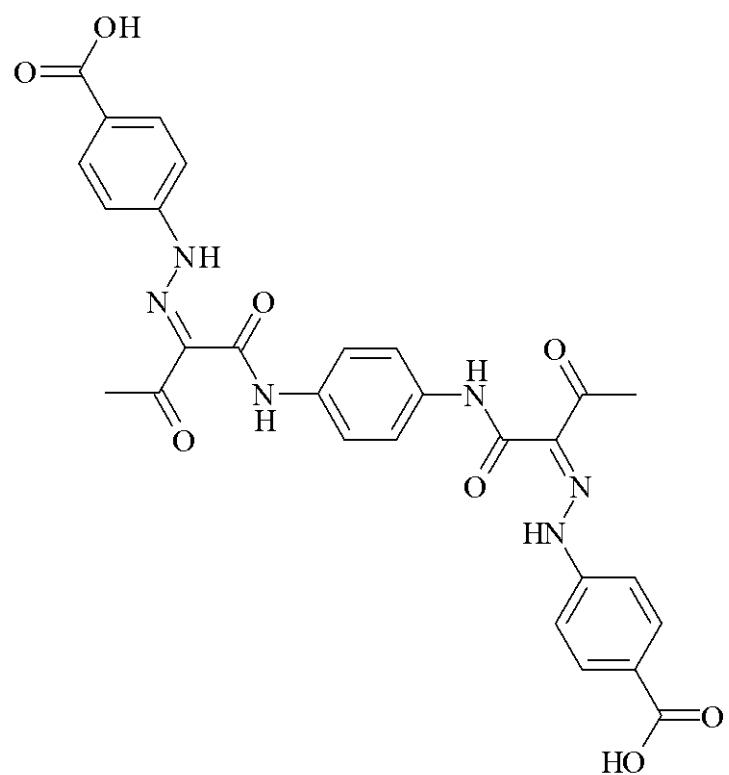
SYN-34



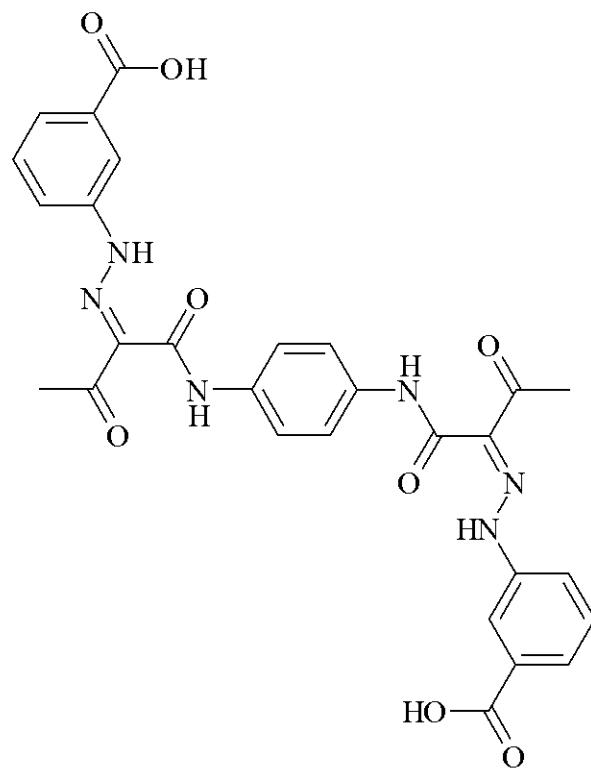
SYN-35

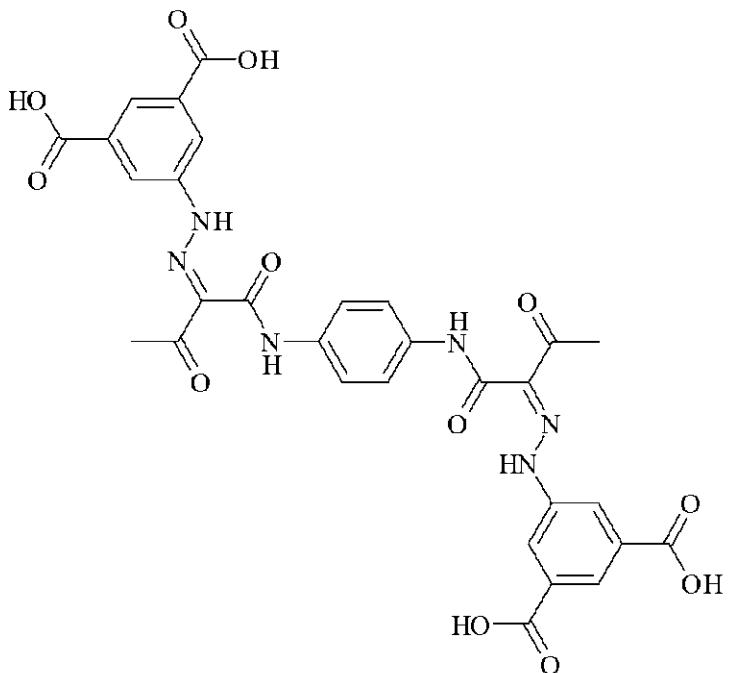
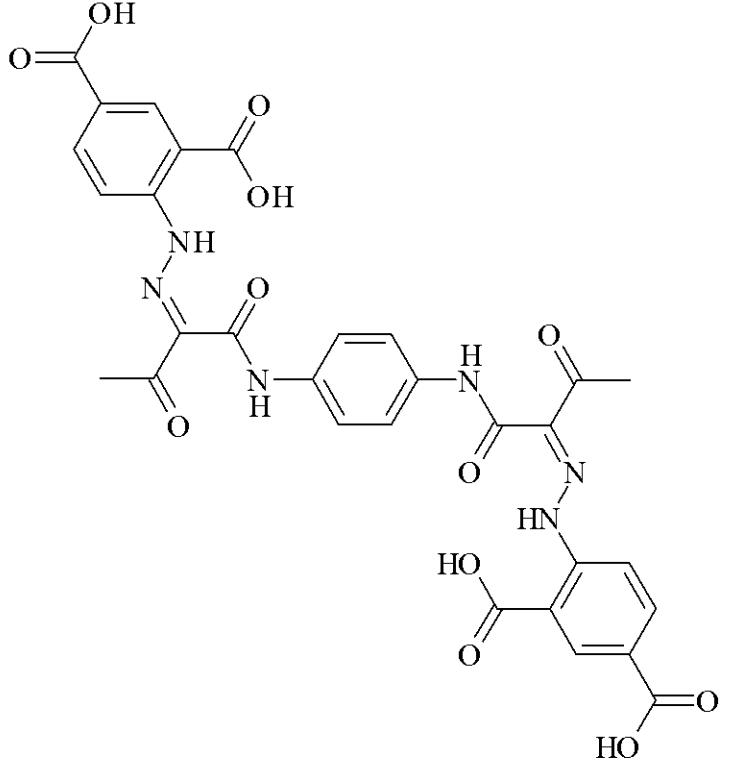


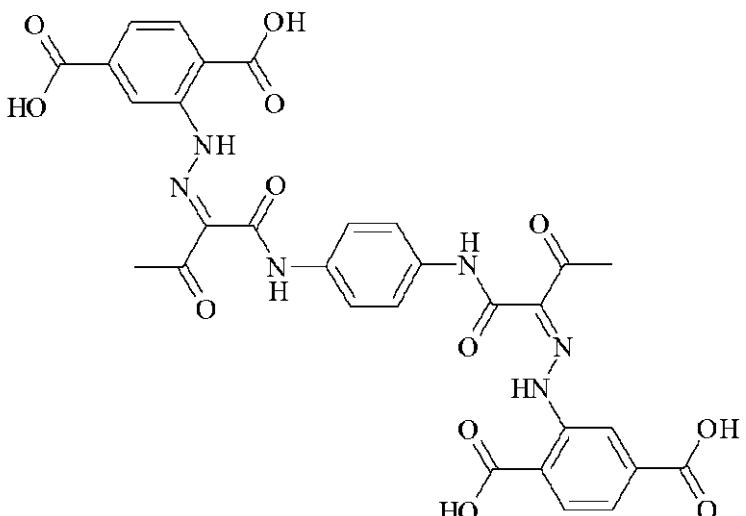
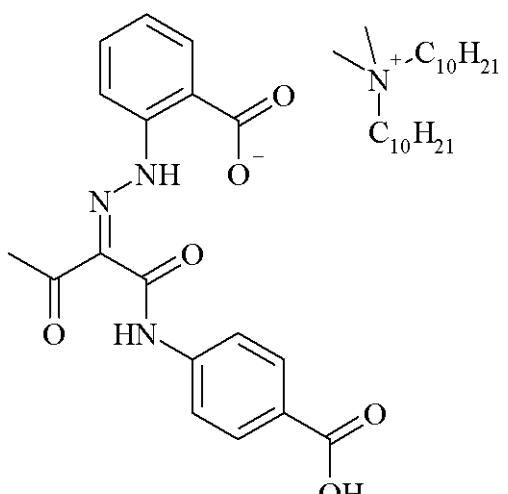
SYN-36

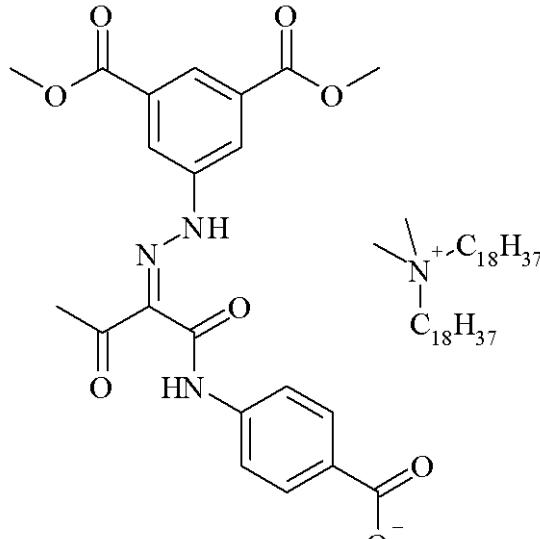
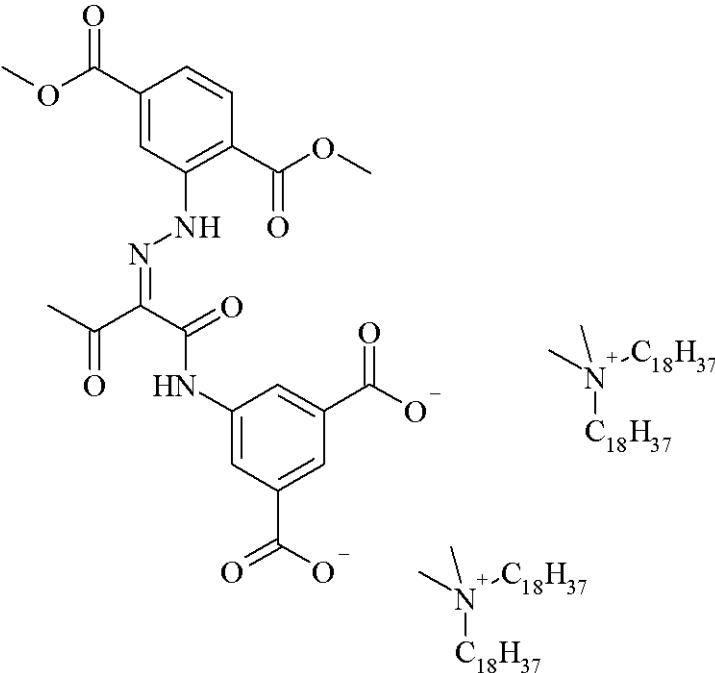


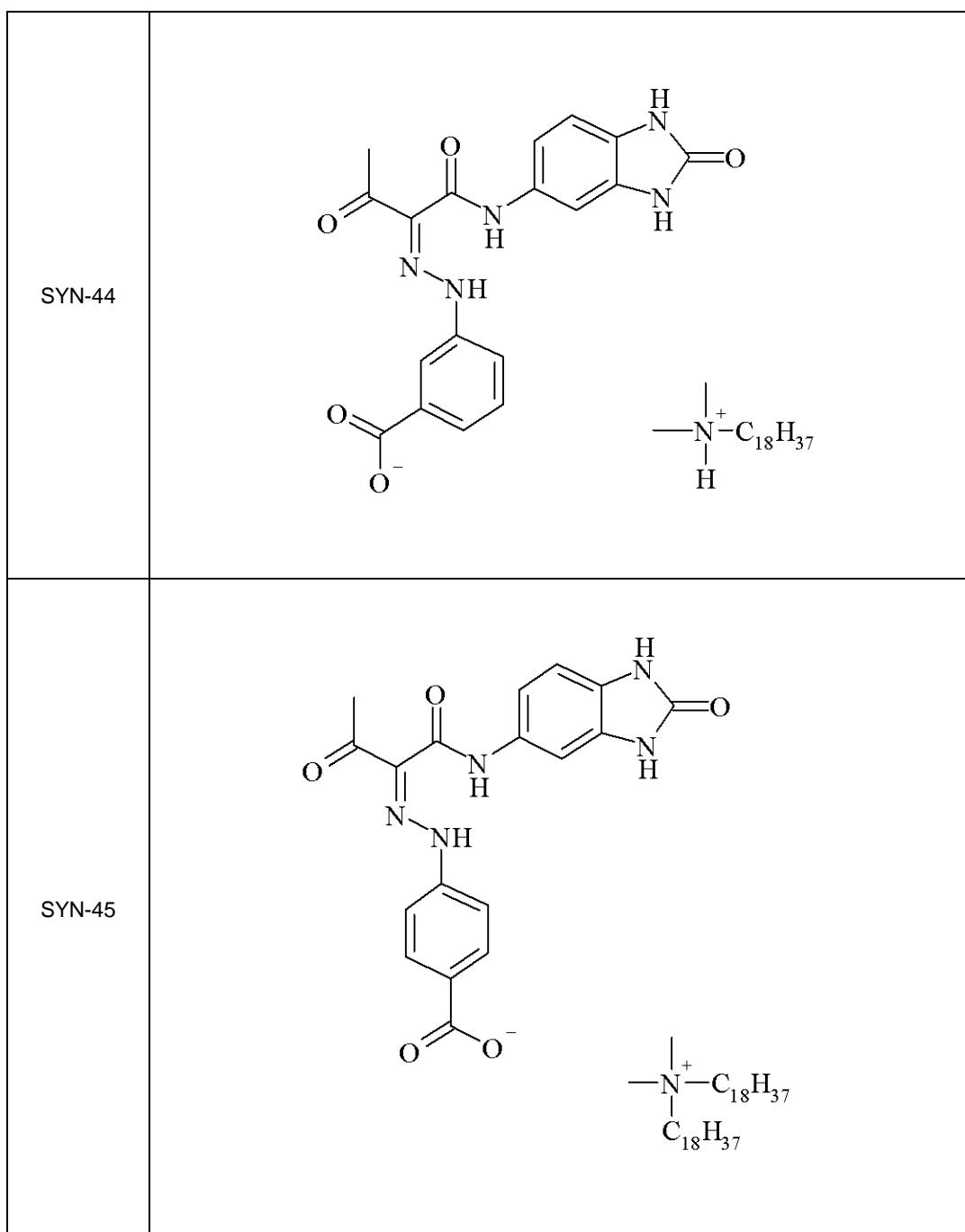
SYN-37



SYN-38	
SYN-39	

SYN-40	
SYN-41	

	
SYN-43	



Parte catiónica de los sinergistas de dispersión

- 5 La parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.

El catión puede ser un catión inorgánico seleccionado a partir del grupo consistente en los metales Ia y IIa de la tabla de Mendeleev. En una realización preferida el catión es Li^+ .

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

En una realización preferida, el catión se selecciona a partir de los cationes de amonio sustituidos descritos en los documentos US 4461647 (ICI), US 4057436 (ICI) y US 6641655 (AVECIA) incorporados como referencias a este documento.

Los cationes particularmente preferidos incluyen grupos de amonio sustituidos seleccionados a partir del grupo consistente en de $^+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{18}H_{37})$, $^+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{12}H_{25})$, $^+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_{10}H_{21})$, $^+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$, $^+NH(CH_3)_2(C_8H_{17})$, $^+NH(C_8H_{17})_3$, $^+NH(C_{10}H_{21})_3$, $^+NH(C_{12}H_{25})_3$ y $^+NH(C_{18}H_{35})_3$.

5 Pigmentos de color

Los pigmentos utilizados en la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares.

10 El pigmento de color puede seleccionarse de entre los descritos por **HERBST, Willy, et al.** en la publicación "Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications", 3^a edición, Weinheim: Wiley - VCH , 2004. ISBN 3527305769.

15 Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180, 185 y 213.

Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

20 Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Red 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254 y 264.

Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

25 Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteado).

Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

30 Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Green 7 y 36.

Los pigmentos particulares preferidos son C.I. Pigment Brown 6 y 7.

35 Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos preferidos particulares mencionados anteriormente. Un ejemplo comercialmente disponible es Cinquasia Magenta RT-355-D de Ciba Specialty Chemicals.

40 Las partículas de pigmento en la tinta de inyección pigmentada deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color y ralentizar la sedimentación.

45 El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio de partícula de pigmento debe ser preferiblemente de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm y lo más preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm . Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

50 La cantidad de pigmento usada en la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención es de entre el 0,1 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Coefficiente de similitud

55 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención comprende un pigmento de color y un sinergista de dispersión en el que la parte aniónica del sinergista de dispersión tiene un coeficiente de similitud SIM de al menos 0,5, en el que el coeficiente de similitud SIM se define por la ecuación :

$$\text{SIM} = \frac{t \cdot C}{S + P - C}$$

60

en la que

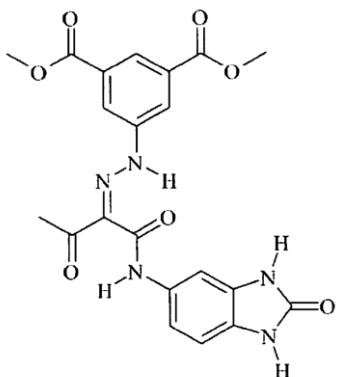
S representa el número de átomos en la parte aniónica del sinergista de dispersión,

- P representa el número de átomos en el pigmento de color,
 C representa el mayor número de átomos que dicha parte aniónica del sinergista de dispersión y el pigmento de color tienen en común como una sola estructura continua, y
 t es un número entero que representa el número de veces que el mayor número de átomos en común C se encaja en el pigmento de color orgánico, sin usar dos veces átomos del pigmento de color.

5 Con el fin de obtener dispersiones de pigmento buenas y estables, el sinergista de dispersión tiene preferiblemente un coeficiente SIM de al menos 0,50, más preferiblemente de al menos 0,60 y lo más preferiblemente de al menos 0,70. Cuando todos los átomos del sinergista de dispersión se encuentran en el pigmento de color, el valor SIM es de 1. En caso de que el sinergista de dispersión y el pigmento de color no tengan nada en común, el valor SIM es de 0.

10 El cálculo del coeficiente de similitud SIM se ejemplifica para el sinergista de dispersión EX-1 y el pigmento de color C.I. Pigment Yellow 120.

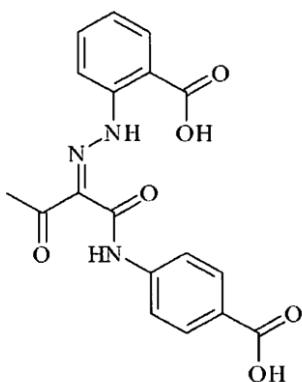
15



C.I. Pigment Yellow 120

20 El pigmento contiene 52 átomos, por lo tanto P = 52 en la fórmula matemática del coeficiente de similitud SIM.

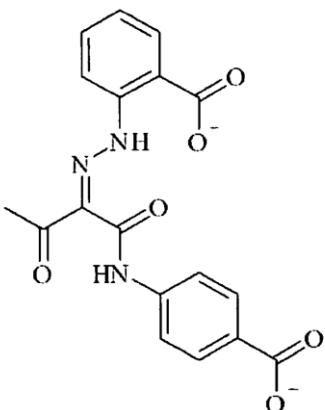
El sinergista de dispersión EX-1 se representa por la fórmula química :



25

EX-1.

La parte aniónica EX-1A del sinergista de dispersión EX-1 puede representarse por :

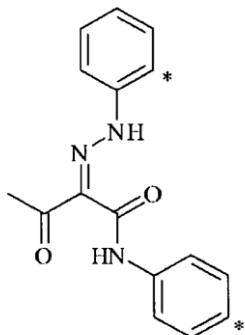


EX-1A

- 5 mientras que la parte catiónica se compone de 2 protones. La parte aniónica EX-1A se compone de 40 átomos, por lo tanto S = 40 en la fórmula matemática del coeficiente de similitud SIM.

Los átomos que la parte aniónica del sinergista de dispersión y el pigmento de color tienen en común como una sola estructura continua pueden representarse por la fórmula EX-1C:

10



EX-1C.

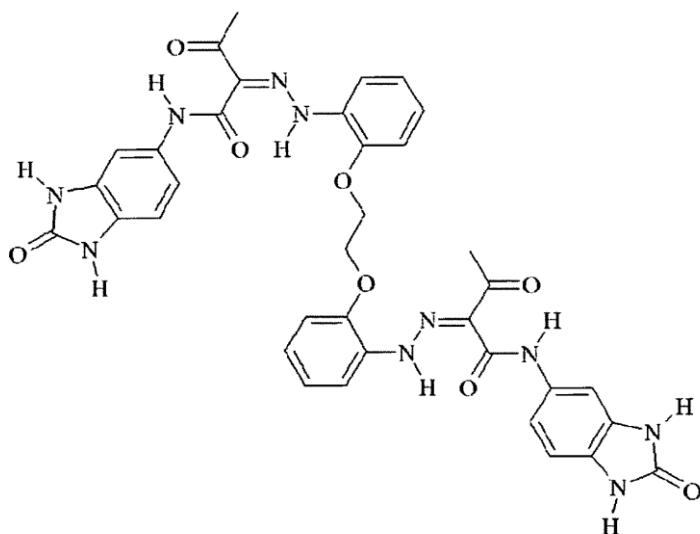
- 15 Por lo tanto, el mayor número de átomos que la parte aniónica del sinergista de dispersión y el pigmento de color tienen en común como una sola estructura continua C en la fórmula matemática del coeficiente de similitud SIM es de 34. El cálculo de la fórmula matemática resulta en el coeficiente de similitud SIM siguiente :

20

$$\text{SIM} = (1 \times 34) / (40 + 52 - 34) = 0,59.$$

- 20 En la fórmula del coeficiente de similitud, C representa el mayor número de átomos que la parte aniónica del sinergista de dispersión y el pigmento de color tienen en común como una sola estructura continua. Si el mayor número de átomos en común C "se encaja" más de una vez en el pigmento de color sin utilizar dos veces átomos del pigmento de color, el nominador en la fórmula del coeficiente de similitud SIM se multiplica por el número de veces t

- 25 que el mayor número de átomos en común C se encaja en el pigmento de color orgánico, sin usar dos veces átomos del pigmento de color. Esto se ejemplifica para el sinergista de dispersión EX-1 y el pigmento de color C.I. Pigment Yellow 180 :

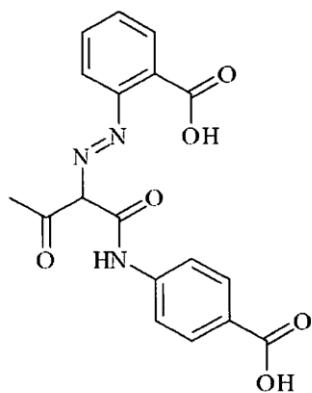


C.I. Pigment Yellow 180.

- 5 C.I. Pigment Yellow 180 se compone de $P = 86$ átomos. La parte aniónica EX-1A del sinergista de dispersión EX-1 se encaja dos veces en C.I. Pigment Yellow 180 sin utilizar dos veces átomos de C.I. Pigment Yellow 180, por lo tanto, $t = 2$. El cálculo de la fórmula matemática resulta en el coeficiente de similitud SIM siguiente :

$$\text{SIM} = (2 \times 34) / (40 + 86 - 34) = 0,74.$$

- 10 Cuando pueden dibujarse estructuras químicas equivalentes para el sinergista de dispersión y/o el pigmento de color, por ejemplo la tautoméria ceto-enol o la tautoméria ceto-hidrazone/hidróxi-azo, las estructuras químicas del sinergista de dispersión y del pigmento de color deberían dibujarse de manera a corresponderse de la mejor manera posible. Por ejemplo, el sinergista de dispersión EX-1 tal y como se ha dibujado anteriormente es la estructura química preferida para compararse con el pigmento de color C.I. Pigment Yellow 120 tal y como se ha dibujado anteriormente. El sinergista de dispersión EX-1 también puede dibujarse de la manera no preferida siguiente :



- 20 EX-1 bis.

El mayor número de átomos en común C entre la parte aniónica del sinergista de dispersión EX-1 bis y el pigmento de color es reducido a 32 debido al intercambio del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, el cálculo de la fórmula matemática resulta en el coeficiente de similitud SIM siguiente :

- 25 $\text{SIM} = (1 \times 32) / (40 + 52 - 32) = 0,53.$

Dispersantes

- 30 El dispersante usado en la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención es preferiblemente un dispersante polimérico.

Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o

incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes copoliméricos adecuados en dispersiones de pigmento de la presente invención pueden presentar las siguientes composiciones de polímero:

- 5 • monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- 10 • copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) 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 (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal); y
- 15 • formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

Los dispersantes poliméricos adecuados en dispersiones de pigmento de la presente invención pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, peine/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de polímero se da en ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4^a edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 1-18.

Los polímeros de peine/ramificados tienen ramificaciones laterales de moléculas de monómeros unidos, que sobresalen desde diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

25 Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales, iguales o diferentes, se unen juntos en un solo núcleo.

30 Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros, con estructuras monodispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

35 Los dispersantes poliméricos adecuados en dispersiones de pigmento de la presente invención pueden prepararse por polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen aquellos descritos por ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4^a edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 39-606.

40 Los métodos de polimerización por adición adecuados para preparar los dispersantes poliméricos para uso en dispersiones de pigmento de la presente invención incluyen la polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados incluyen :

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

45 Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen :

- 50 • GTP: polimerización por transferencia de grupo;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
- Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

55 Transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de un transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en desarrollo y las cadenas poliméricas durmientes. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con diferente geometría polimérica se da 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.

60 Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros de bloque 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. pág. 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 por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. *Solution properties of branched macromolecules. Advances in Polymer Science.* 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por 5 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, pág. 2718-1723.
- Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe 10 en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 200501768454 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.
- 15 La polimerización por radicales libres (FRP) transcurre a través de mecanismo de cadena, que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación del radical a partir de especies no radicálicas (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporcionación) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).
- 20 Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HEWLETT-PACKARD COMPANY), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX corporation).
- 25 Los dispersantes copoliméricos aleatorios adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY), US 20050004262 (KAO CORPORATION) y US 6852777 B1 (KAO CORPORATION).
- 30 Los dispersantes copoliméricos alternados adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL N.V.).
- 35 Los dispersantes copoliméricos de bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloque ABC.
- 40 Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT) y US 2004102541 (LEXMARK).
- 45 Los dispersantes copoliméricos ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO CORPORATION) y US 6127453 (EMULSION KODAK).
- 50 Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de inyección se describen en SPINELLI, Harry J., *Polymeric Dispersants in Inkjet technology, Advanced Materials*, 1998, Vol. 10, Nº 15, pág. 1215-1218.
- 55 Los monómeros y/u oligómeros usados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en *Polymer Handbook* Vol. 1 + 2, 4^a edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.
- 60 Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como encolado, gelatina, caseína y albúmina; gomas de origen natural tales como goma arábiga y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido algínico y derivados de ácido algínico tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxí celulosa; lana y seda; y polímeros sintéticos.
- 65 Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-ethylhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo;

(met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxi polietilenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno, 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 vinílico, vinilcaprolactama, vinylpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y vinil haluros; vinil éteres tales como vinilmethyl éter; vinil ésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato, y vinil benzoato. Los polímeros de tipo condensación típicos incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimidas, policetonas, poliésteres, polisiloxano, fenol-formaldehído, ureaformaldehído, melamina-formaldehído, polisulfuro, poliacetal o combinaciones de los mismos..

Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/α-metilestireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/α-metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etíleno, copolímeros de acetato de vinilo, ácido graso/etíleno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen también:

- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de polietilenimina con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado por polimerización por adición); y
- Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con un compuesto monosustituido activo que contiene H tal como poliéster, con un compuesto que contiene dos átomos de hidrógeno activos (tal como un poliéter) que sirve como reticulante, en el que los isocianatos residuales son transformados en carbamatos o urea con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos y un anillo que comprende N.

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, pág. 110-129.

Los estabilizadores de pigmentos adecuados se describen también en los documentos DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), PCT/GB95/02501, US 5085689 (BASF) y US 2303376 (FUJITSU ISOTEC).

Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente en la dispersión de pigmento para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

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

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

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio en número Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular medio en número Mn inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™ disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING 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.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos para tintas de inyección no acuosas incluyen los dispersantes Solsperse™ de NOVEON, los dispersantes Efka™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento basadas en un disolvente son Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento basadas en aceite son Solsperse™ 11000, 11200, 13940, 16000, 17000 y 19000 de NOVEON

Los dispersantes particularmente preferidos para las dispersiones de pigmento UV-curables son los dispersantes Solsperse™ 32000 y 39000 de NOVEON.

Preferiblemente, el dispersante polimérico se usa en la dispersión de pigmento en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

Medios de dispersión

El medio de dispersión usado en la tinta de inyección pigmentada según la presente invención es un líquido.

En una realización el medio de dispersión consiste en uno o más 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, hidrocarburos saturados y hidrocarburos insaturados. Preferiblemente, se usan mezclas de uno o más de estos disolventes.

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 furfurílico, alcohol de anís y fluoroalcoholes.

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-pantanodiona y hexafluoroacetona.

Ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de isopropilo, acetato de *n*-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, acetato de fenoxietilo, acetato de etilfenilo, 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 etilo, 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 de dietilo.

Ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, dietil éter, dipropil éter, tetrahidrofurano y dioxano.

Ejemplos de glicoles y poliglicoles adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripoplenglicol.

Ejemplos de derivados de glicol y poliglicol adecuados incluyen éteres, tales como alquilenglicol mono alquil éteres, alquilenglicol dialquil éteres, polialquilenglicol monoalquil éteres, polialquilenglicol dialquil éteres y ésteres de los glicol éteres anteriores tales como ésteres de acetato y propionato, en caso de dialquil éteres sólo una función éter (dando como resultado éter/éster mezclados) o ambas funciones éter pueden esterizarse (dando como resultado dialquil éster).

Ejemplos de alquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen etilenglicol mono metil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol mono propil éter, etilenglicol mono butil éter, etilenglicol mono hexil éter, etilen glicol mono 2-etilhexil éter, etilenglicol mono fenil éter, propilenglicol mono metil éter, propilenglicol mono etil éter, propilenglicol mono-*n*-propil éter, propilenglicol mono-*n*-butil éter, propilenglicol mono-iso-butil éter, propilenglicol mono-*t*-butil éter y propilenglicol mono fenil éter.

Ejemplos de alquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol metil etil éter, etilenglicol dibutil éter, propilenglicol dimetil éter, propilenglicol dietil éter y propilenglicol dibutil éter.

Ejemplos de polialquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-*n*-propil éter, dietilenglicol mono-*n*-butil éter, dietilenglicol mono-hexil éter, trietylenglicol mono metil éter, trietenil mono etil éter, trietylenglicol mono butil éter, dipropilen mono metil éter, dipropileniglicol mono etil éter, dipropileniglicol *n*-propil éter, dipropileniglicol mono-*n*-butil éter, dipropilen mono-*t*-butil éter, tripropileniglicol mono metil éter, tripropileniglicol mono etil éter, tripropileniglicol mono-*n*-propil éter y tripropileniglicol mono-*n*-butil éter.

Ejemplos de polialquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol dimetil éter, trietylenglicol dimetil éter, tetraetylenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietylenglicol dietil éter, tetraetylenglicol dietil éter, dietilenglicol metil etil éter, trietylenglicol metil etil éter, tetraetylenglicol metil etil éter, dietilenglicol di-*n*-propil éter, dietilenglicol diisopropil éter, dipropileniglicol dimetil éter, dipropileniglicol dietil éter, dipropilen di-*n*-propil éter, dipropilen di-*t*-butil éter, tripropileniglicol dimetil éter y tripropileniglicol dietil éter.

Ejemplos de ésteres de glicol adecuados incluyen acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monopropil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol monoetil éter, acetato de dipropileniglicol monometil éter y propionato de propilenglicol monometil éter.

Los disolventes de glicol éter disponibles en el mercado adecuados incluyen disolventes Cellosolve™ y disolventes Carbitol™ de UNION CARBIDE, disolventes Ektasolve™ de EASTMAN, disolventes Dowanol™ 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 éster y pueden ser de los tipos 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.

Ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, acetonitrilo y *N,N*-dimetildodecanamida.

Ejemplos de hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos saturados tales como *n*-hexano, isohexano, *n*-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos oleosos de líquidos solos o en combinación con disolvente o 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 ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para los medios de dispersión basados en disolvente.

La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en el documento EP 0808347 (XAAR) especialmente para el uso de alcohol oleílico y el documento EP 1157070 (VIDEOJET TECHNOLOGIES INC) para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.

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

Los hidrocarburos pueden seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como *n*-hexano, isohexano, *n*-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno,

- 1,1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía la expresión aceite parafínico se usa normalmente. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser de tipo parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isoctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctanos y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina. La expresión "parafina líquida" se usa normalmente para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene refinando altamente una fracción de aceite de lubricación volátil a través de un baño de ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX CORP.). Los hidrocarburos adecuados también se describen como destilados de petróleo desaromatizados.
- Ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetrachlorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y yoduros de fluorocarbono.
- 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 metilfenil silicona.
- Aceite blanco es una expresión usada para aceites minerales blancos, que son aceites minerales refinados altamente que consisten en hidrocarburos alifáticos y alicílicos no polares saturados. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros, y no cambian de color con el tiempo.
- Los aceites vegetales incluyen aceites semi-secos tales como aceite de 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 tsukaki; y aceites secos tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, en los que estos aceites vegetales pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.
- Ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites sin secar y aceites semi-secos.
- Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos de hidrocarburos alifáticos tales como el intervalo Isopar™ (isoparafinas) y el intervalo Varsol/Naphtha de EXXON CHEMICAL, el intervalo Soltrol™ y los hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL y el intervalo Shellsol™ de SHELL CHEMICALS.
- Las parafinas normales disponibles en el mercado adecuadas incluyen el intervalo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.
- Los hidrocarburos nafténicos disponibles en el mercado adecuados incluyen el intervalo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.
- Los destilados de petróleo desaromatizados disponibles en el mercado adecuados incluyen los tipos Exxsol™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.
- Los hidrocarburos fluoro-sustituidos disponibles en el mercado adecuados incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.
- Los aceites de silicona disponibles en el mercado adecuados incluyen los intervalos de fluidos de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.
- Los aceites blancos disponibles en el mercado adecuados incluyen aceites blancos Witco™ de CROMPTON CORPORATION.
- Si la dispersión de pigmentos no acuosa es una dispersión de pigmentos 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 del disolvente orgánico debería ser menor del 20% en peso en base al peso total de la tinta de inyección pigmentada. En otros casos, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, para mejorar la propagación de la tinta de inyección sobre una superficie hidrófila, pero preferiblemente la tinta de inyección no contiene agua.
- Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves o ésteres de ácidos grasos mayores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil

cetona, 2,4-pentandiona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

5 Algunos monómeros y oligómeros adecuados pueden encontrarse en Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4^a edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

10 Algunos ejemplos adecuados de monómeros son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acriloiloxibenzoico y ácido metacriloiloxibenzoico (o sus sales); anhídrido maleico, alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)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, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, sustituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol; derivados alílicos tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluidas N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida; maleimidas tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida; derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; éteres vinílicos tales como vinil metil éter; y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

20 También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

Aglutinantes

30 Preferiblemente, las composiciones de tinta de inyección no acuosas incluyen una resina aglutinante. El aglutinante funciona como un agente controlador de la viscosidad y también proporciona adherencia al sustrato de resina polimérica, por ejemplo a un sustrato de cloruro de polivinilo, también denominado sustrato de vinilo. El aglutinante debe tener una buena solubilidad en el disolvente o disolventes.

35 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 rosinas, 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 nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resinas de un copolímero de vinil tolueno- α -metilestireno. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es preferiblemente una resina termoplástica filmógena.

40 La cantidad de resina aglutinante en una tinta de inyección es preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 30% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, lo más preferiblemente del 2 al 10% en peso en base al peso total de la tinta de inyección.

Tensioactivos

45 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener al menos un agente tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la dispersión pigmentada y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la dispersión pigmentada.

50 Los tensioactivos adecuados para la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención incluyen sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato 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, aductos de acetilenoglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonifenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Biocidas

55 Los biocidas adecuados para la dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotion-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo

y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

Los biocidas preferidos son Bronidox™, de HENKEL, y Proxel™ GXL, de AVECIA.

- 5 Se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,00% en peso con respecto, en ambos casos, al peso total de la dispersión de pigmento no acuosa.

Humectantes/Penetrantes

- 10 Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. Otros humectantes preferidos incluyen ciclohexano, 2-pirrolidona, carbonato de etileno, carbonato de propileno y gamma-butirolactona. El humectante se añade a la dispersión de pigmento no acuosa en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 40% en peso con respecto a la dispersión de pigmento no acuosa, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto a la composición y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso con respecto a la dispersión de pigmento no acuosa.

20 Preparación de la dispersión de pigmento no acuosa

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede prepararse moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

- 25 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones 30 también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente 35 en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con litio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y, en caso de tintas de inyección curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

- 40 La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención puede contener más de un pigmento y la dispersión de pigmento no acuosa puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolerase diversos pigmentos al preparar la dispersión.

- 45 El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el 50 pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

- 55 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa de los medios de molienda preferiblemente por filtración.

- 65 En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo.

Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

Factor de separación espectral

5 Se ha descubierto que el factor de separación espectral (SSF) constituye una excelente y rápida medición para caracterizar una tinta de inyección pigmentada, ya que tiene en cuenta tanto las propiedades relacionadas con la absorción de luz (por ejemplo, la longitud de onda de absorbancia máxima A_{max} , la forma del espectro de absorción y el valor de absorbancia a A_{max}) como las propiedades relacionadas con la calidad y la estabilidad de dispersión.

10 La medición de la absorbancia a una longitud de onda mayor proporciona una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de dispersión puede evaluarse a partir del fenómeno de la dispersión de luz inducido por las partículas sólidas de las soluciones. Al medirla en transmisión, la dispersión de luz en tintas pigmentadas puede detectarse como una absorbancia aumentada a longitudes de onda superiores a las del pico de absorbancia del 15 propio pigmento. La estabilidad de la dispersión puede evaluarse comparando el SSF antes y después de un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 80 °C.

20 El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calcula usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o de una imagen aplicada por chorro sobre un sustrato y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda mayor de referencia A_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la proporción de la absorbancia máxima A_{max} sobre la absorbancia A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

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

25 El SSF es una excelente herramienta para diseñar conjuntos de tinta de inyección con una gama de color amplia. Con frecuencia en la actualidad se comercializan conjuntos de tinta de inyección en los que las diferentes tintas no son complementarios lo suficientemente entre sí. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no proporciona una absorción completa sobre todo el espectro visible y, por ejemplo, existen "huecos" entre el espectro de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta podría absorberse en el intervalo de otra tinta. En 30 consecuencia, la gama de color resultante de estos conjuntos de tinta de inyección es baja o mediocre. Las tintas de inyección pigmentadas que presentan un espectro de absorción estrecho y una alta absorbancia máxima tienen un valor de SSF de al menos 30.

EJEMPLOS

Materiales

35 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada en los ejemplos fue agua desmineralizada.

SYN-A es el sinergista de dispersión SOLSPERSE™ 22000 de NOVEON.
SOLSPERSE™ 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.

DEGDEE es dietilenglicol dietoléter de ACROS.

45 Compuesto 1 es 5-aminobenzimidazolona de UBIChem.

Compuesto 2 es diceteno de ALDRICH.

Compuesto 4 es ácido 3-aminobenzoico de ACROS.

Compuesto 5 es ácido 4-aminobenzoico de ACROS.

Compuesto 6 es ácido ortanílico de ACROS.

50 Compuesto 7 es ácido metanílico de ACROS.

Compuesto 8 es ácido sulfanílico de ACROS.

Compuesto 11 es ácido 5-aminoisoflácico de ACROS.

Compuesto 14 es ácido 2-amino-5-sulfobenzoico de BAYER.

Compuesto 16 es ácido antranílico de ACROS.

55 Compuesto 18 es dimetil-aminoteraftalato de ACROS.

Compuesto 21 es dimetil-5-aminoisoflácato de ALDRICH.

Compuesto 24 es ácido 2-aminotereftálico de ACROS.

Compuesto 30 es ácido 2-amino-1,4-bencenodicarboxílico de ACROS.

PY120 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I. Pigment Yellow 120 para el que se usó Novoperm™ Yellow H2G de Clariant.

60 PY155 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I. Pigment Yellow 155 para el que se usó Ink jet Yellow

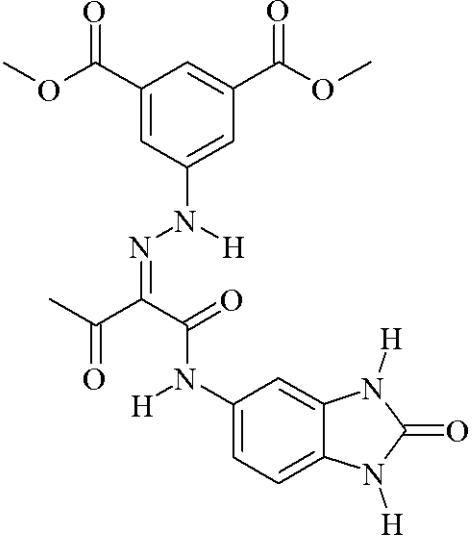
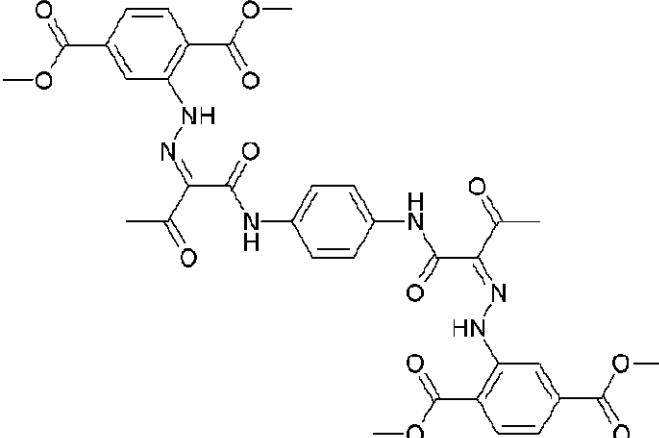
4G VP 2532 New de Clariant.

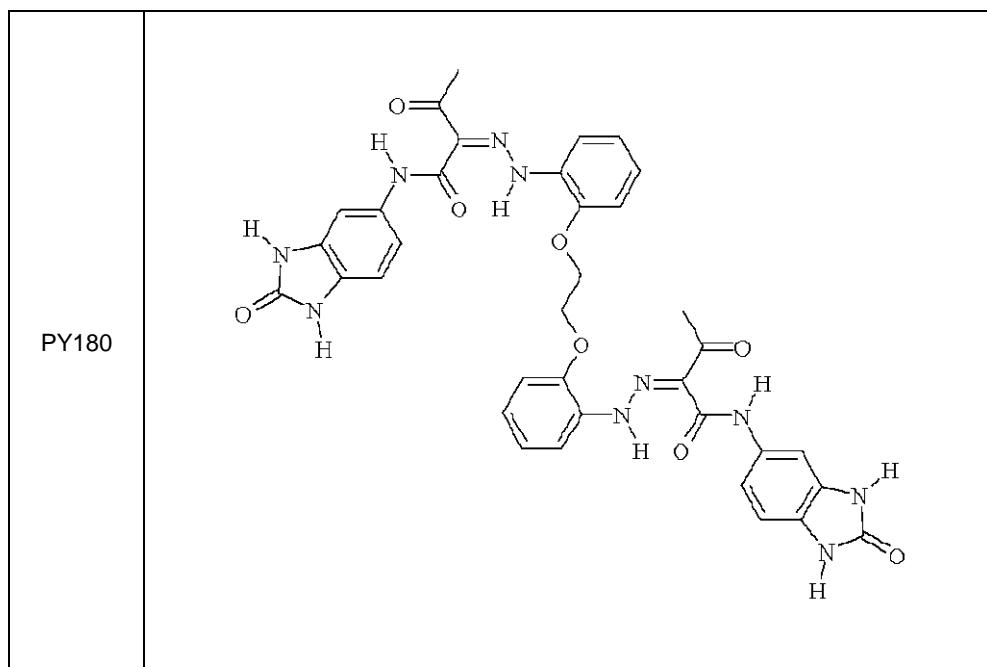
PY180 es la abreviatura utilizada para el pigmento amarillo C.I. Pigment Yellow 180 para el que se usó TonerTM Yellow HG de Clariant.

La estructura química de los pigmentos de color se lista en la Tabla 2.

5

Tabla 2

PY120	
PY155	

Métodos de medición

1. Medición del SSF

5

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/de los pigmento(s) utilizado(s):

- 10 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 400 y 500 nm, 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_{max} de entre 500 y 600 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 650 nm;
- 15 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 600 y 700 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

20 La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó con acetato de etilo para obtener una concentración de pigmento del 0,002%. En caso de una tinta magenta, la tinta se diluyó para obtener una concentración de pigmento del 0,005%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 3. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

Tabla 3

25

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm
Anchura de la abertura	2,0 nm
Intervalo de barrido	1,0 nm
Velocidad de barrido	rápida (1.165 nm/min)
Detector	foto-multiplicador (UV-VIS)

Las tintas de inyección pigmentadas eficaces que presentan un espectro de absorción estrecho y una absorbancia máxima elevada tienen un valor de SSF de al menos 30.

30 2. Estabilidad de la dispersión

La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el SSF antes y tras un tratamiento térmico de una semana a

80°C. Las tintas de inyección pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, tras el tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30 y una pérdida del SSF inferior a 35%.

3. Cálculo del porcentaje de MW (% Mw)

- 5 El porcentaje de MW se calcula como la relación del peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión con respecto al peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

EJEMPLO 1

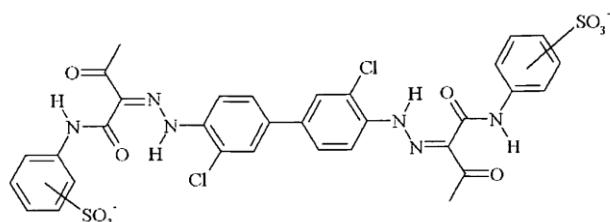
- 10 El presente ejemplo ilustra que las tintas de inyección no acuosas con una alta calidad de dispersión para la generación de imágenes de alta calidad se obtienen utilizando sinergistas de dispersión que tienen al menos un grupo ácido carboxílico, en oposición a los sinergistas de dispersión que carecen de grupo ácido carboxílico y/o en los que el sinergista de dispersión es mayor que el pigmento.

- 15 Sinergistas comparativos

Sinergista de dispersión SYN-A

La parte aniónica del sinergista de dispersión SYN-A disponible comercialmente :

20

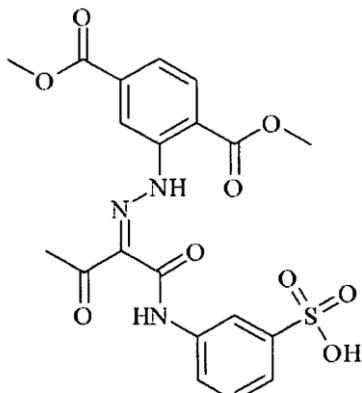


Parte aniónica de SYN-A

- 25 La parte aniónica de SYN-A tiene un peso molecular de 786 y se compone de 78 átomos.

Sinergista de dispersión SYN-B

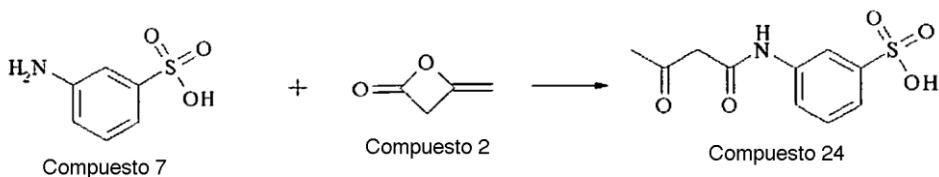
- 30 El sinergista de dispersión SYN-B es el análogo del sinergista de dispersión SYN-27, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.



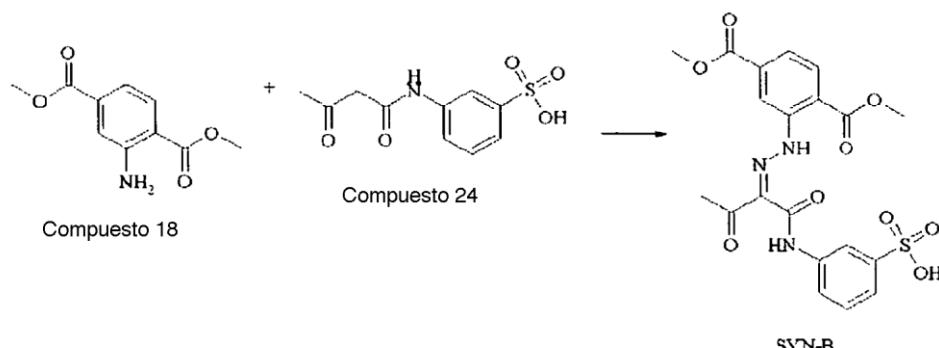
SYN-B

- 35 Síntesis de SYN-B :

En primer lugar, se preparó un compuesto 24 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



5 Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 7 en 150 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. A continuación, se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2) y se inició la reacción exotérmica. Transcurrida una hora, la solución se diluyó con 50 ml de metanol y la mezcla resultante se empleó como compuesto 24 para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-B siguiendo el siguiente esquema de síntesis :

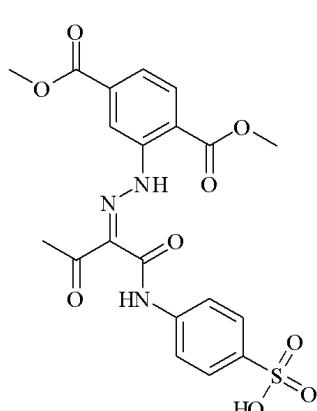


10 El sinergista de dispersión SYN-B se preparó mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 24.

15 Se añadieron 29,98 ml (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 ml de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0-5 °C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvió 0,1 mol del compuesto 24 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 80%.

Sinergista de dispersión SYN-C

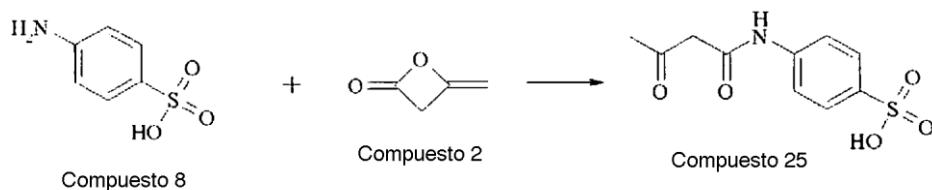
25 El sinergista de dispersión SYN-C es el análogo del sinergista de dispersión SYN-28, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.



SYN-C

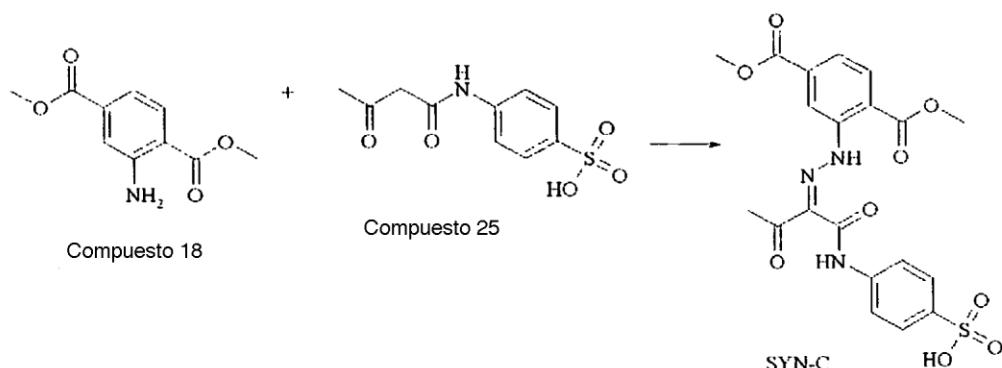
Síntesis de SYN-C:

En primer lugar, se preparó un compuesto 25 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



5

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 8 en 150 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. A continuación, se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2) y se inició la reacción exotérmica. Tras una hora, la solución se diluyó con 50 mL de metanol y 10 ml de la solución al 29% de hidróxido de sodio. La mezcla resultante se empleó como compuesto 25 para para la síntesis del sinergista de dispersión :

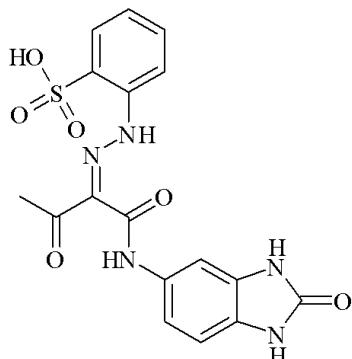


15 El sinergista de dispersión SYN-C se preparó mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 25.

20 Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 ml de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0-5 °C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvió 0,1 mol de compuesto 25 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 40%.

Sinergista de dispersión SYN-D

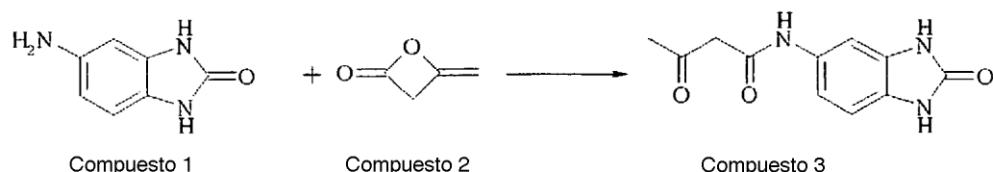
30 El sinergista de dispersión SYN-D es comparable al sinergista de dispersión SYN-7, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.



SYN-D

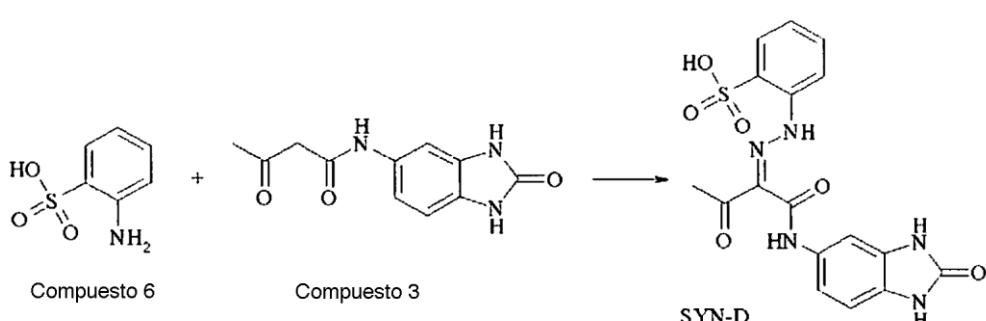
5 Síntesis de SYN-D:

En primer lugar, se preparó un compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



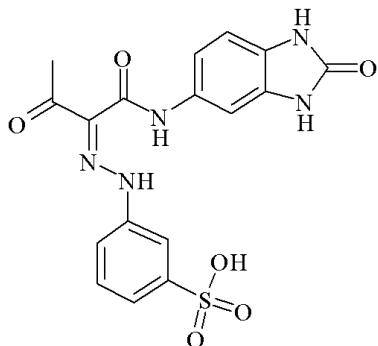
10 Se calentó una suspensión de 14,9 g (0,1 mol) de compuesto 1 en 200 ml de acetonitrilo hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C y se añadieron 8,4 g (0,1 mol) de diceteno (compuesto 2). Tras la adición del diceteno, la temperatura se mantuvo a 100 °C durante dos horas antes de enfriar la carga. El producto se filtró y se lavó con acetonitrilo. El rendimiento fue del 87%.

15 La formación del sinergista de dispersión SYN-D se consiguió mediante diazotación del compuesto 6 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



20 Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 6 en 300 ml de agua añadiendo 10 mL (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 98%.

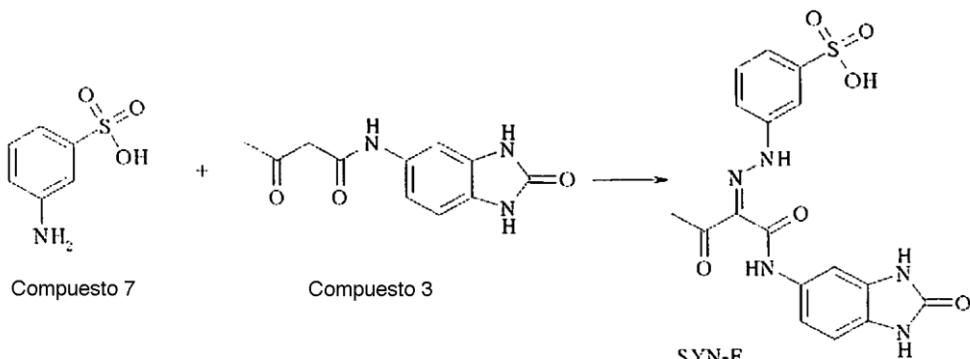
30 Sinergista de dispersión SYN-E
El sinergista de dispersión SYN-E es el análogo del sinergista de dispersión SYN-7, pero en este caso contiene un grupo ácido sulfónico en lugar de un grupo ácido carboxílico.



SYN-E

5 Síntesis de SYN-E:

La formación del sinergista de dispersión SYN-E se consiguió mediante diazotación del compuesto 7 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 :



10

Se disolvieron 17,3 g (0,1 mol) de compuesto 7 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 98%.

Preparación de tintas de inyección

25 Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma forma para obtener una composición como la descrita en la Tabla 4, salvo por el hecho de que se utilizaron distintos pigmentos y sinergistas de dispersión. En algunos ejemplos, la relación de dispersante polimérico y sinergista de dispersión se alteró mediante la sustitución o la adición del disolvente orgánico DEGDEE.

30

Tabla 4

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

Se preparó una dispersión de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico Solsperse™ 32000 y el

disolvente orgánico DEGDEE mediante un dissolver y, posteriormente, tratando esta mezcla mediante un procedimiento de molino de rodillo cargado con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 ml hasta la mitad de su volumen con perlas de molienda y 20 ml de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se colocó en el molino de rodillo durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-13 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-15 con arreglo a la Tabla 5. El valor del porcentaje (%) de sinergista indica la cantidad de sinergista de dispersión empleada en porcentaje (%) en peso en relación con el dispersante polimérico.

Tabla 5

Muestra	Pigmento	Sinergista	% de sinergista	%MW	SIM	SSF
COMP-1	PY120	ninguno	0%	---	---	48
COMP-2	PY155	ninguno	0%	---	---	43
COMP-3	PY180	ninguno	0%	---	---	108
COMP-4	PY120	SYN-A	10%	174%	0,31	38
COMP-5	PY155	SYN-A	10%	110%	0,25	41
COMP-6	PY180	SYN-A	10%	107%	0,24	78
COMP-7	PY120	SYN-20	10%	101%	0,63	36
COMP-8	PY120	SYN-B	20%	105%	0,63	37
COMP-9	PY120	SYN-B	10%	105%	0,63	45
COMP-10	PY120	SYN-C	10%	105%	0,63	42
COMP-11	PY180	SYN-D	5%	57%	0,87	82
COMP-12	PY120	SYN-E	10%	92%	0,70	42
COMP-13	PY180	SYN-E	10%	57%	0,87	74
INV-1	PY180	SYN-16	10%	50%	0,74	119
INV-2	PY180	SYN-16	20%	50%	0,74	143
INV-3	PY120	SYN-23	10%	93%	0,78	54
INV-4	PY120	SYN-25	5%	97%	0,85	50
INV-5	PY120	SYN-25	10%	97%	0,85	62
INV-6	PY120	SYN-27	10%	97%	0,74	63
INV-7	PY120	SYN-27	20%	97%	0,74	102
INV-8	PY155	SYN-27	10%	61%	0,55	143
INV-9	PY155	SYN-29	5%	67%	0,51	113
INV-10	PY155	SYN-29	10%	67%	0,51	73
INV-11	PY155	SYN-29	20%	67%	0,51	76
INV-12	PY120	SYN-7	10%	84%	0,81	57
INV-13	PY180	SYN-7	5%	52%	0,88	112
INV-14	PY180	SYN-7	20%	52%	0,88	109
INV-15	PY180	SYN-8	10%	58%	0,83	>250

A partir de la Tabla 5 puede observarse que la calidad de las tintas de inyección comparativas correspondientes COMP-4 a COMP-13 se deterioró como consecuencia de la introducción de un sinergista de dispersión que no contenía ningún anión carboxilato y/o que presentaba una parte aniónica con un peso molecular superior al del

pigmento. Por otra parte, la calidad de las tintas de inyección de la presente invención correspondientes INV-1 a INV-15 mejoró en comparación con las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-3, que carecían de sinergista de dispersión. La Tabla 5 muestra además la importancia de una dosificación correcta del sinergista dispersión.

5 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la mejora en la estabilidad de dispersión.

Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma forma que en el EJEMPLO 1 para obtener una composición como la descrita en la Tabla 4, salvo por el hecho de que se utilizaron distintos pigmentos y sinergistas de dispersión. En algunos ejemplos, la relación de dispersante poliméricos y sinergista de dispersión se alteró mediante la sustitución o la adición del disolvente orgánico DEGDEE.

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas de chorro comparativas COMP-1 a COMP-3, COMP-14 y COMP-15 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1, INV-4, INV-6, INV-9, INV-10, INV-11 y INV-13 a INV-19 con arreglo a la Tabla 6. El valor del porcentaje (%) de sinergista indica la cantidad de sinergista de dispersión empleada en porcentaje (%) en peso en relación con el dispersante polimérico.

Tabla 6

Muestra	Pigmento	Sinergista		%MW	SIM	SSF (sin tratamiento térmico)	Pérdida de SSF después de 7d/80 °C
		Tipo	%				
COMP-1	PY120	ninguno	0%	---	---	48	35%
COMP-2	PY155	ninguno	0%	---	---	43	42%
COMP-3	PY180	ninguno	0%	---	---	108	47%
COMP-14	PY120	SYN-29	10%	107%	0,60	70	47%
COMP-15	PY120	SYN-B	10%	105%	0,63	45	58%
INV-1	PY180	SYN-16	10%	50%	0,74	119	31%
INV-4	PY120	SYN-25	5%	97%	0,85	50	24%
INV-5	PY120	SYN-25	10%	97%	0,85	62	19%
INV-19	PY120	SYN-25	20%	97%	0,85	31	0%
INV-6	PY120	SYN-27	10%	97%	0,74	63	0%
INV-9	PY155	SYN-29	5%	67%	0,51	113	0%
INV-10	PY155	SYN-29	10%	67%	0,51	73	0%
INV-11	PY155	SYN-29	20%	67%	0,51	76	16%
INV-13	PY180	SYN-7	5%	52%	0,88	112	0%
INV-14	PY180	SYN-7	20%	52%	0,88	109	20%
INV-15	PY180	SYN-8	10%	58%	0,83	>250	8%
INV-16	PY180	SYN-18	5%	50%	0,74	118	24%
INV-17	PY180	SYN-18	10%	50%	0,74	110	28%
INV-18	PY180	SYN-18	20%	50%	0,74	109	47%

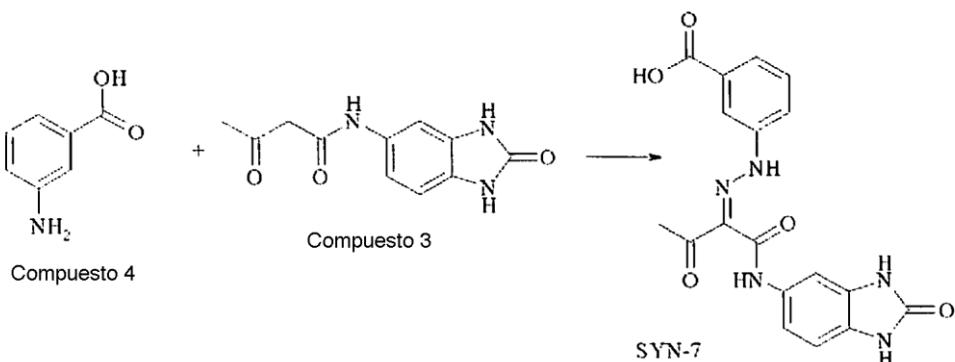
A partir de la Tabla 6 puede observarse que la estabilidad de dispersión de la tinta de inyección comparativa correspondiente COMP-15 se redujo como consecuencia de la introducción de un sinergista de dispersión que no contenía ningún anión carboxilato. La tinta de inyección comparativa COMP-14 revela que la utilización del sinergista de dispersión con dos grupos ácido carboxílico y un peso molecular superior al del pigmento también reduce la estabilidad de dispersión. Por otra parte, la estabilidad de dispersión de las tintas de inyección de la presente invención correspondientes mejoró en todos los casos en comparación con las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-3, que carecían de sinergista de dispersión. La Tabla 6 muestra además la importancia de una dosificación correcta del sinergista de dispersión para la obtención de una estabilidad de dispersión adecuada.

EJEMPLO 3

El presente ejemplo ilustra los métodos de síntesis empleados para preparar los sinergistas de dispersión utilizados en los EJEMPLOS 1 y 2.

Sinergista de dispersión SYN-7

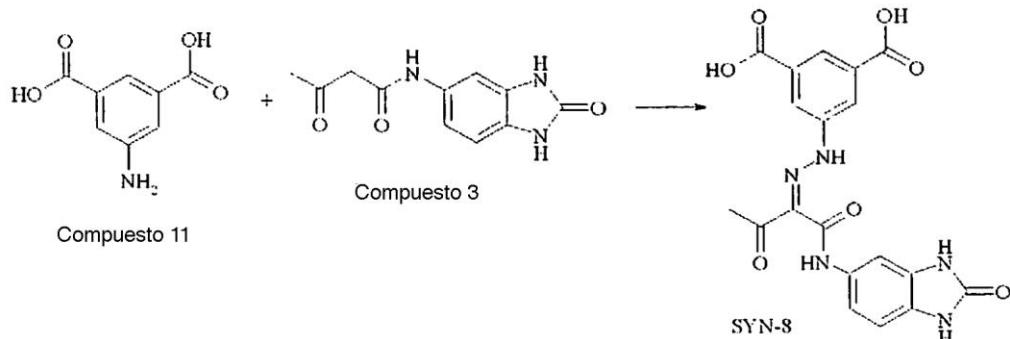
La formación del sinergista de dispersión SYN-7 se consiguió mediante diazotación del compuesto 4 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 4 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 99%.

Sinergista de dispersión SYN-8

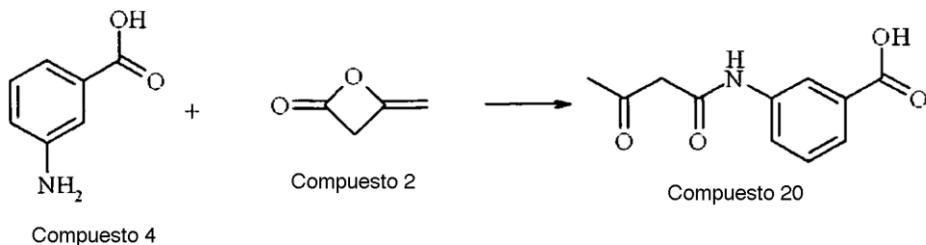
La formación del sinergista de dispersión SYN-8 se consiguió mediante diazotación del compuesto 11 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



Se disolvieron 18,1 g (0,1 mol) de compuesto 11 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 70%.

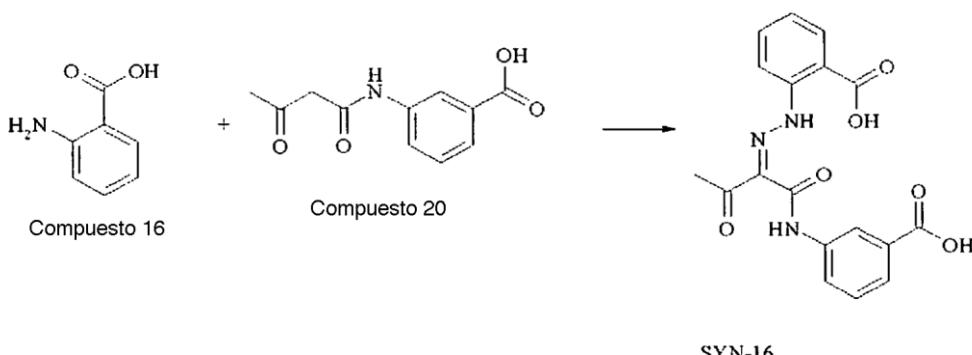
Sinergista de dispersión SYN-16

En primer lugar, se preparó un compuesto 20 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



Se mezclaron 13,7 g (0,1 mol) del compuesto 4 en 300 ml de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción fue exotérmica y, tras 15 minutos, se generó un precipitado blanco. Transcurrida una hora, el producto se filtró y se lavó con metil t-butíl éter. El rendimiento fue del 77%.

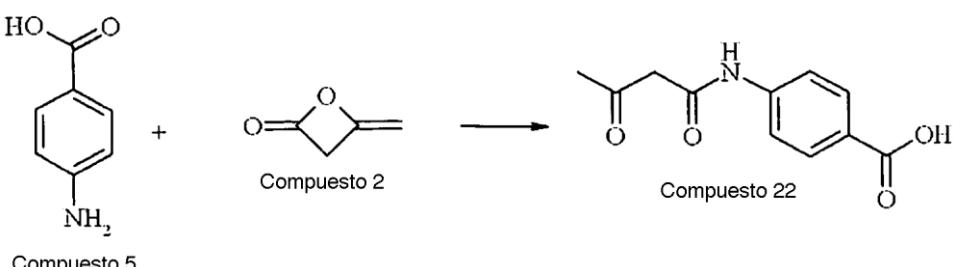
El compuesto 20 se empleó para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-16 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 16 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 20 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.

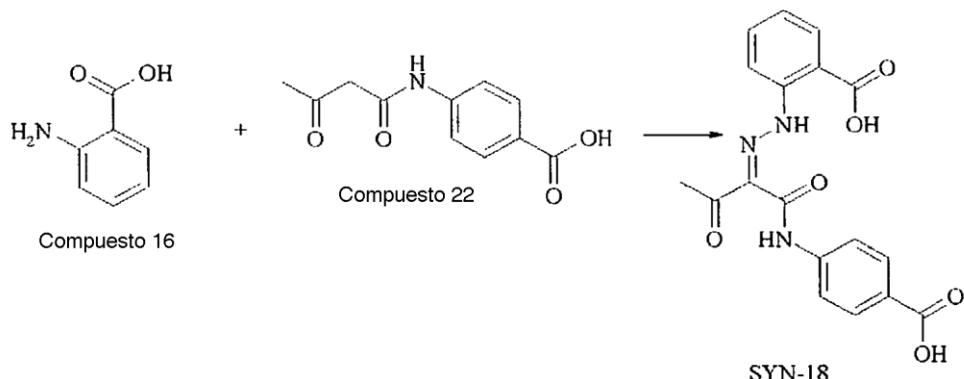
Sinergista de dispersión SYN-18

En primer lugar, se preparó un compuesto 22 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 5 en 300 ml de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción fue exotérmica y, tras 15 minutos, se generó un precipitado blanco. Transcurrida una hora, el producto se filtró y se lavó con metil t-butíl éter. El rendimiento fue del 76%.

El compuesto 22 se empleó para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-18 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :

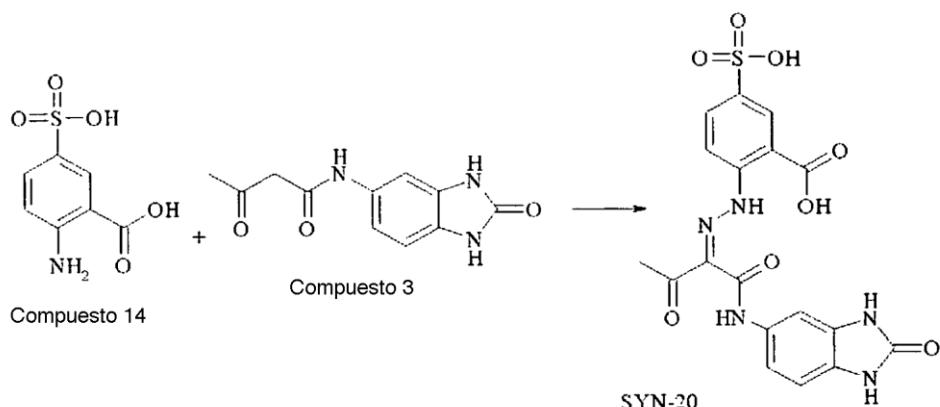


Se disolvieron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 16 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol).

La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 22 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 67%. Sinergista de dispersión SYN-20

La formación del sinergista de dispersión SYN-20 se consiguió mediante diazotación del compuesto 14 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

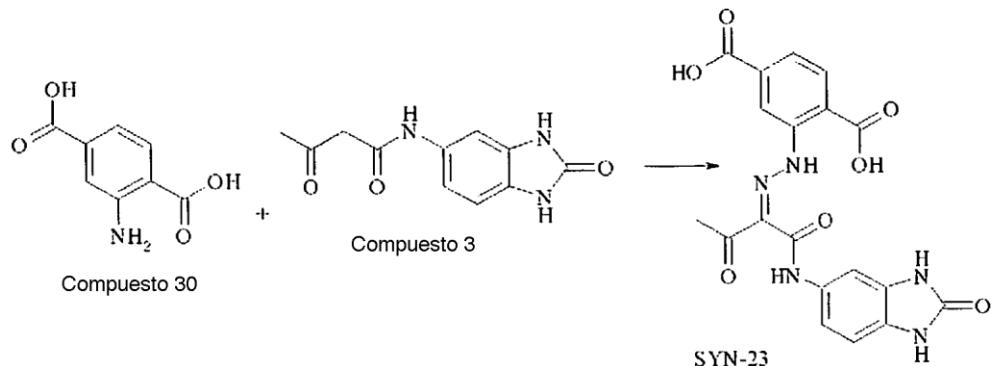
15



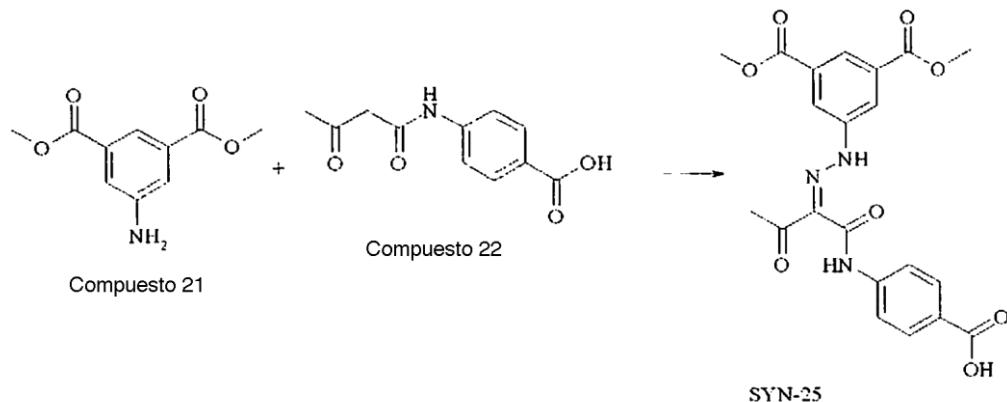
20 Se disolvieron 21,72 g (0,1 mol) de compuesto 14 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol).

La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 88%. Sinergista de dispersión SYN-23

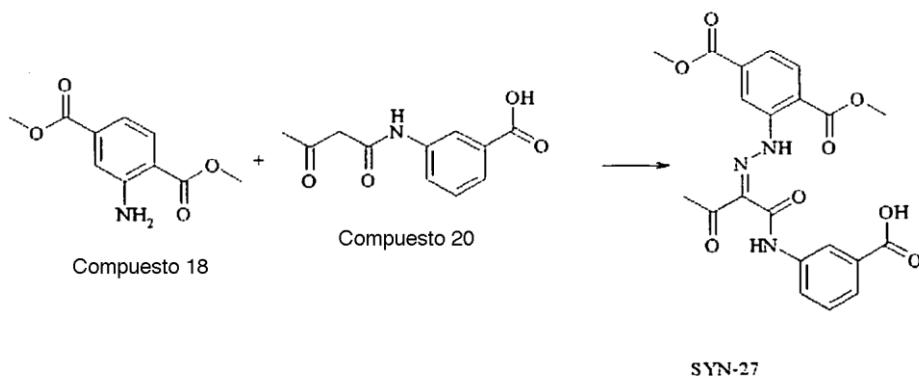
25 La formación del sinergista de dispersión SYN-23 se consiguió mediante diazotación del compuesto 30 y por acoplamiento posterior con el compuesto 3 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



- 5 Se añadieron 29,98 ml (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 18,1 g (0,1 mol) de compuesto 30 en 300 ml de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0-5 °C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5°C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 3 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio.
- 10 Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el pigmento amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 88%.
- 15 Sinergista de dispersión SYN-25
- La formación del sinergista de dispersión SYN-25 se consiguió mediante diazotación del compuesto 21 y por acoplamiento posterior con el compuesto 22 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



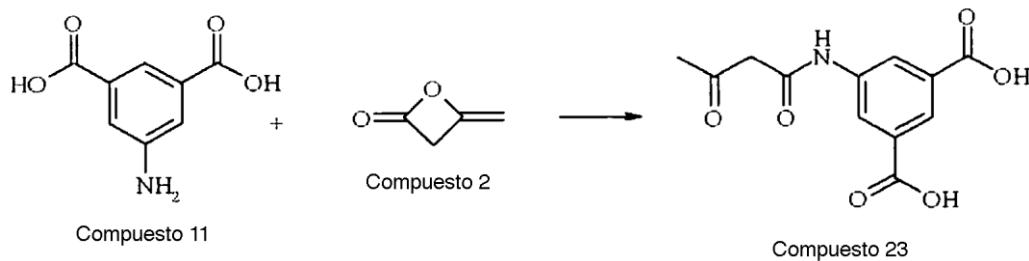
- 20 Se disolvieron 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 21 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 ml, 0,36 mol). La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 22 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.
- 25 Sinergista de dispersión SYN-27
- La formación del sinergista de dispersión SYN-27 se consiguió mediante diazotación del compuesto 18 y por acoplamiento posterior con el compuesto 20 :



Se disolvieron 20,9 g (0,1 mol) de compuesto 18 en 300 ml de agua añadiendo 10 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio y la solución incolora se añadió gota a gota al ácido hidroclórico concentrado enfriado (29,98 mL; 0,36 mol).

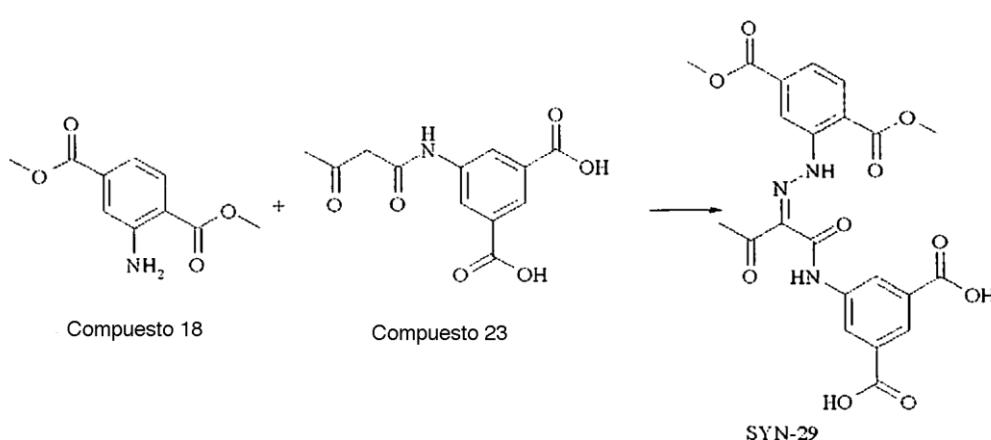
- 5 La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5 °C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la
10 sal de diazonio, se disolvieron 22,1 g (0,1 mol) de compuesto 20 en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5 °C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 97%.
Sinergista de dispersión SYN-29

En primer lugar, se preparó un compuesto 23 siguiendo el siguiente esquema de síntesis:



- 15 Se mezclaron 13,7 g (0,1 mol) de compuesto 11 en 300 ml de ácido acético y se añadieron gota a gota 8,4 g (0,1 mol) de compuesto 2. La reacción se calentó hasta los 70 °C. Transcurridas dos horas, el producto se enfrió, y se filtró y lavó el precipitado blanco con metil t-butil éter. El rendimiento fue del 92%.

- 20 El compuesto 23 se empleó para la síntesis del sinergista de dispersión SYN-29 siguiendo el siguiente esquema de síntesis :



- 25 Se añadieron 29,98 ml (0,36 mol) de ácido hidroclórico concentrado a una suspensión de 20,9 g (0,1 mol) de

- compuesto 18 en 300 ml de metanol. La mezcla se enfrió hasta aproximadamente 0-5 °C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrato de sodio. La sal de diazonio se mantuvo a una temperatura de entre 0 y 5°C. Tras 15 minutos, el exceso de nitrito se neutralizó añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 23,3 g (0,1 mol) del compuesto 23 en una mezcla de 500 ml de metanol y 20 ml (0,2 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Esta solución se añadió a la solución de sal de diazonio y se generó inmediatamente una suspensión amarilla. La temperatura se mantuvo entre 0 y 5°C durante aproximadamente tres horas y el producto amarillo se filtró y lavó con metanol. El rendimiento fue del 62%.

5

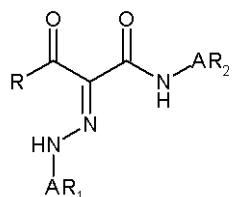
REIVINDICACIONES

1. Dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de color, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión, caracterizada por que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión que contiene al menos un anión carboxilato es inferior al 98% del peso molecular del pigmento de color y
 5 que la parte aniónica del sinergista de dispersión tiene un coeficiente de similitud SIM de al menos 0,50, en el que el coeficiente de similitud SIM se define por la ecuación :

$$\text{SIM} = \frac{t \cdot C}{S + P - C}$$

10 en la que
 S representa el número de átomos en la parte aniónica del sinergista de dispersión,
 P representa el número de átomos en el pigmento de color,
 15 C representa el mayor número de átomos que la parte aniónica del sinergista de dispersión y el pigmento de color tienen en común como una sola estructura continua, y
 t es un número entero que representa el número de veces que el mayor número de átomos en común C se encaja en el pigmento de color orgánico, sin usar dos veces átomos del pigmento de color,
 20 caracterizada por que el peso molecular de la parte aniónica del sinergista de dispersión que contiene al menos un anión carboxilato es inferior al 90% del peso molecular del pigmento de color,
 o que la parte aniónica del sinergista de dispersión tiene un peso molecular inferior a 700,
 o que la dispersión de pigmento es una tinta de inyección curable.

- 25 2. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1, en la que el coeficiente de similitud SIM es de al menos 0,70.
- 30 3. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.
- 35 4. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 3, en la que el catión se selecciona de entre el grupo que consiste en Li^+ , un grupo amonio y un grupo amonio sustituido.
- 40 5. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 4, en la que el grupo amonio sustituido se selecciona de entre el grupo que consiste en $^+N(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, $^+N(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$, $^+N(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$, $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$, $^+N(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, $^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})$, $^+\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $^+\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$, $^+\text{NH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ y $^+\text{NH}(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_3$.
- 45 6. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el sinergista de dispersión contiene un grupo ácido aromático o una sal del mismo.
7. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 6, en la que el grupo ácido aromático o una sal del mismo es un grupo ácido benzoico, un grupo ácido ftálico, un grupo ácido isoftálico, un grupo ácido tereftálico o sales de los mismos.
- 50 8. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el pigmento de color se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180 y C.I. Pigment Yellow 194.
9. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el sinergista de dispersión se representa por la Fórmula (I) :

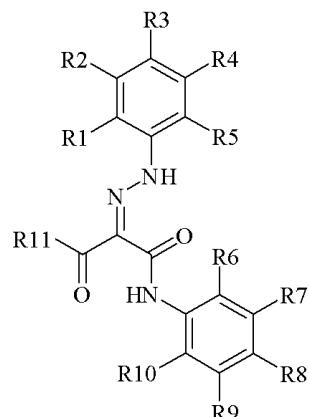


Fórmula (I)

en la que

AR_1 y AR_2 representan un grupo aromático sustituido o no sustituido y R representa un grupo alifático sustituido o no sustituido, con la condición de que uno de R , AR_1 y AR_2 contenga al menos un anión carboxilato.

- 5 10. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 9, en la que el sinergista de dispersión se representa por la Fórmula (II) :



- 10 en la que
uno de los elementos R_1 a R_{11} representa o contiene al menos un anión carboxilato y su protón o catión,
 R_1 a R_{11} , si no representan o contienen dicho al menos un anión carboxilato mínimo y su protón o catión, se
15 seleccionan independientemente del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo
alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo amida y un
átomo de halógeno, o
 R_7 y R_8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico.
- 20 11. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 10, en la que el anillo heterocíclico formado por R_7 y
 R_8 es imidazolona o 2,3-dihidroxipirazina.
12. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el sinergista de
dispersión contiene un ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico o sales de los mismos.