



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

**(21) BR 10 2013 029322-9 A2**

(22) Data de Depósito: 13/11/2013  
(43) Data da Publicação: 07/10/2014  
(RPI 2283)



**(51) Int.Cl.:**  
C09D 11/02

**(54) Título:** TINTAS DE MUDANÇA DE FASE  
MAGENTA E AMARELA PIGMENTADAS

**(30) Prioridade Unionista:** 19/11/2012 US 13/680,716

**(73) Titular(es):** XEROX CORPORATION

**(72) Inventor(es):** ADELA GOREDEMA, BARKEV  
KEOSHKERIAN, Daryl W. Vanbesien, JAMES DANIEL MAYO,  
JENNIFER L. BELELIE

**(57) Resumo:** RESUMO

TINTAS DE MUDANÇA DE FASE MAGENTA E AMARELA  
PIGMENTADAS

A presente invenção se refere a uma composição de tinta sólida que compreende um composto cristalino, um composto amorfo e um concentrado de pigmento. O concentrado de pigmento inclui um composto de diéster cristalino, um dispersante e um pigmento (magenta/amarelo). A incorporação de tal concentrado de pigmento na composição de tinta sólida produz uma tinta estável.

1/1

## **TINTAS DE MUDANÇA DE FASE MAGENTA E AMARELA PIGMENTADAS**

As presentes modalidades se referem a composições de tinta sólidas, caracterizadas por serem sólidas em temperatura ambiente e derretidas em uma temperatura elevada, na qual a tinta derretida é aplicada a um substrato. Estas  
5 composições de tinta sólidas podem ser usadas para impressão a jato de tinta. As presentes modalidades são direcionadas para composições de tinta sólidas, compreendendo um composto amorfo, um composto cristalino e um concentrado de pigmento, e para os métodos de produção das mesmas.

Os processos de impressão a jato de tinta podem empregar tintas que são  
10 sólidas em temperatura ambiente e líquidas em temperaturas elevadas. Tais tintas podem ser referidas como tintas sólidas, tintas termofundíveis, tintas de mudança de fase e afins.

Geralmente, as tintas de mudança de fase (algumas vezes referidas como  
15 “tintas termofundíveis” ou “tintas sólidas”) estão na fase sólida em temperatura ambiente, mas existem na fase líquida na temperatura de funcionamento elevada de um aparelho de impressão a jato de tinta. Na temperatura de jato, as gotículas de tinta líquida são ejetadas do aparelho de impressão e, quando as gotículas de tinta entram em contato com a superfície do meio de gravação, diretamente ou  
20 através de uma correia de transferência intermediária aquecida ou cilindro, elas rapidamente se solidificam para formar um padrão pré-determinado de gotas de tinta solidificadas.

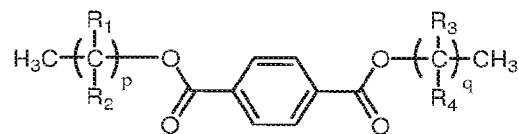
As tintas de mudança de fase para impressão colorida normalmente compreendem uma composição transportadora de tinta de mudança de fase que  
25 é combinada com uma tintura compatível de tinta de mudança de fase. Em uma modalidade específica, uma série de tintas de mudança de fase colorida pode ser formada, combinando composições transportadoras de tinta com tinturas compatíveis primárias subtrativas. As tintas de mudança de fase primárias subtrativas coloridas podem compreender corantes ou pigmentos de quatro componentes, a saber, ciano, magenta, amarelo e preto, embora as tintas não  
30 sejam limitadas a estas quatro cores. Estas tintas primárias subtrativas coloridas podem ser formadas, usando um corante ou pigmento único ou uma mistura de corantes ou pigmentos.

As tintas de mudança de fase são desejáveis para impressoras a jato de tinta porque elas permanecem em uma fase sólida em temperatura ambiente  
35 durante o transporte, armazenamento em longo prazo e afins. Além disso, os problemas associados com o entupimento do bocal como resultado da

evaporação de tinta com jato de tinta líquida são em grande parte são eliminados, melhorando, assim, a confiabilidade da impressão a jato de tinta. Além disso, nas impressoras a jato de tinta de mudança de fase em que as gotículas de tinta são aplicadas diretamente sobre o meio de gravação final (por exemplo, papel, material de transparência e afins), as gotas se solidificam imediatamente após o contato com o meio de gravação, tal que a migração de tinta ao longo do meio de impressão seja impedida e a qualidade do ponto seja melhorada.

As tintas de mudança de fase cristalina-amorfas divulgadas no Pedido de Patente N<sup>o</sup> de Série U.S. 13/095.636 exibem maior vigor em substratos revestidos em relação a riscos, pregas e *offset* de pregas. Embora a tecnologia de tinta sólida convencional acima é geralmente bem sucedida na produção de imagens nítidas e proporciona economia de uso do jato e da extensão do substrato em papéis porosos, tal tecnologia não tem sido satisfatória para certas tintas pigmentadas. Por exemplo, os pigmentos amarelos e magentas são particularmente difíceis de ser dispersos, uma vez que eles compartilham estruturas de ligação com hidrogênio semelhantes aos componentes de diuretano cristalinos (por exemplo, dibenzil hexano-1,6-diildicarbamato, neste documento como DHDC) nas tintas. Assim, existe uma necessidade de desenvolver uma tinta de mudança de fase que disperse os pigmentos amarelo e magenta satisfatoriamente, particularmente para desenvolver um material cristalino que seja mais compatível com os pigmentos amarelo e magenta.

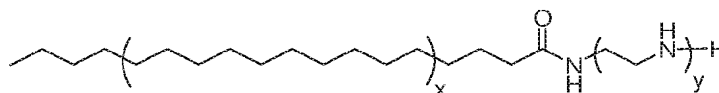
De acordo com as modalidades ilustradas neste documento, são fornecidas composições de tinta sólida compreendendo um componente amorfo e um componente cristalino, e um concentrado de pigmento compreendendo um composto cristalino tendo uma estrutura de Fórmula I:



Fórmula I

em que cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  é independentemente um H ou alquila;  $p$  é cerca de 1 a cerca de 40, e  $q$  é cerca de 1 a cerca de 40. Em particular, as modalidades presentes fornecem uma tinta de mudança de fase compreendendo um componente amorfo; um componente cristalino; e um concentrado de pigmento compreendendo um composto cristalino tendo uma estrutura de Fórmula I, conforme descrito acima; um dispersante à base de amina tendo uma

estrutura de Fórmula II:



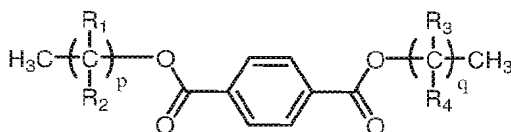
Fórmula II

em que x é cerca de 1 a cerca de 10, e y é cerca de 10 a cerca de 10.000;  
5 e um pigmento.

Em outras modalidades, é fornecida uma tinta de mudança de fase compreendendo: uma tinta de mudança de fase que inclui um componente amorfo; um componente cristalino; e um concentrado de pigmento compreendendo disteariltereftalato; e um dispersante à base de amina tendo uma estrutura de  
10 Fórmula II, conforme descrito acima.

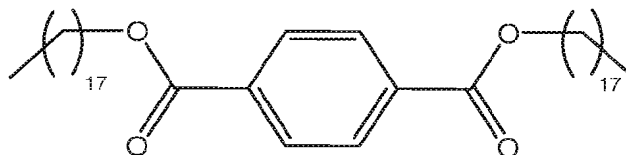
As presentes modalidades fornecem uma formulação para composições de tinta, incluindo uma componente cristalino, um componente amorfo e um concentrado de pigmento.

O concentrado de pigmento inclui um composto cristalino de diéster, tendo  
15 uma estrutura de Fórmula I:



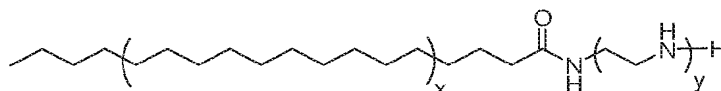
Fórmula I

em que cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  pode ser independentemente um H ou alquila, p é cerca de 1 a cerca de 40, e q é cerca de 1 a cerca de 40. Em certas  
20 modalidades, p é cerca de 10 a cerca de 30, de cerca de 14 a cerca de 20, ou de cerca de 16 a cerca de 18. Em certas modalidades, q é cerca de 10 a cerca de 30, de cerca de 14 a cerca de 20, ou de cerca de 16 a cerca de 18. Em determinadas modalidades, p e q podem ser iguais ou não. Em determinadas modalidades, cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  pode ser independentemente H ou alquila mais baixo, tal  
25 como metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil ou t-butil. Em uma modalidade, cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  é H. Em uma modalidade específica, o composto de diéster inclui disteariltereftalato (DST) tendo a seguinte estrutura:



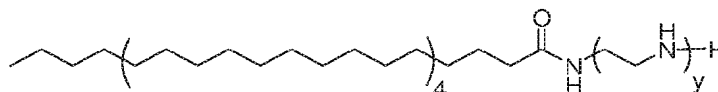
O composto cristalino no concentrado de pigmento pode estar presente em uma quantidade de cerca de 25 por cento de peso a cerca de 90 por cento de peso, de cerca de 40 por cento de peso a cerca de 80 por cento de peso, ou de cerca de 50 por cento de peso a cerca de 70 por cento de peso, com base no peso total do concentrado de pigmento.

O concentrado de pigmento inclui ainda um dispersante à base de amina. Em determinadas modalidades, o dispersante à base de amina tem uma estrutura de Fórmula II:



Fórmula II

em que x é cerca de 1 a cerca de 10, e y é cerca de 10 a cerca de 10.000. Em certas modalidades, x é cerca de 2 a cerca de 8 ou de cerca de 3 a cerca de 5. Em certas modalidades, y é cerca de 5 a cerca de 20 ou de cerca de 9 a cerca de 14. Em uma modalidade específica, o dispersante à base de amina tem a seguinte estrutura:



em que y é cerca de 9 a cerca de 14 (Composto A).

O dispersante no concentrado de pigmento pode estar presente numa quantidade de cerca de 2 por cento de peso a cerca de 40 por cento de peso, de cerca de 5 por cento de peso a cerca de 35 por cento de peso, ou de cerca de 10 por cento de peso a cerca de 30 por cento de peso com base no peso total do concentrado de pigmento.

O concentrado de pigmento pode incluir ainda uma tintura, como corantes ou pigmentos. As tinturas podem ser do conjunto de ciano, magenta, amarelo, preto (CMYK) ou de cores especiais obtidas dos corantes ou pigmentos personalizados ou misturas de pigmentos. As tinturas à base de corantes são miscíveis com a composição à base de tinta, que compreende os componentes cristalinos e amorfos e quaisquer outros aditivos.

Qualquer tintura desejada ou eficaz pode ser empregada nas composições de tinta de mudança de fase, incluindo corantes, pigmentos, suas misturas e afins, desde que a tintura possa ser dissolvida ou dispersa no transportador de tinta. Qualquer corante ou pigmento pode ser escolhido, desde que seja capaz de ser

disperso ou dissolvido no transportador de tinta e seja compatível com os outros componentes da tinta. As composições de transportador de mudança de fase podem ser usadas em combinação com os materiais de tintura de tinta de mudança de fase convencionais, tais como Corantes Solventes, Corantes

5 Dispersos, Corantes Diretos e Ácidos modificados, Corantes Básicos, Corantes Sulfurosos, Corantes Vat, e afins, do Color Index (C.I.). Exemplos de corantes adequados incluem Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light

10 Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Sylon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI);

15 Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X<sub>51</sub> (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700)

20 (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB<sub>543</sub> (BASF, C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Fatsol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); corantes de ftalocianina de metal, e semelhantes. Corantes poliméricos também podem ser usados, e comercialmente

25 disponíveis, por exemplo, por Milliken & Company as Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, Reactint Orange X-38 inteiro, Reactint Blue X-17 inteiro, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, e Reactint Violet X-80 inteiro.

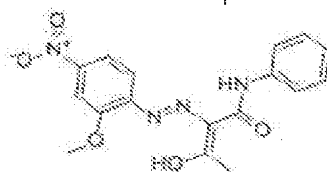
Os pigmentos também são tinturas adequadas para as tintas de mudança

30 de fase. Exemplos de pigmentos adequados incluem PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASE); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant); Hostaperm Blue B4G (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C

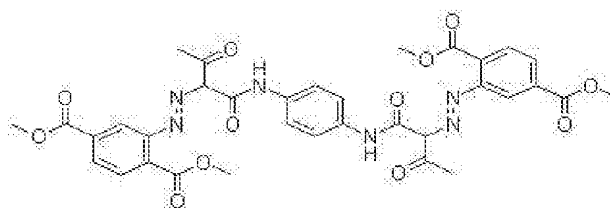
35 (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF);

SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2GO1 (Clariant); IRGALITE Blue GLO (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant); Toner Yellow HG (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); e negros de fumo, como REGAL 330™ (Cabot), Nipex 150 (Evonik) Carbon Black 5250 e Carbon Black 5750 (Columbia Chemical), e afins, bem como as misturas destes.

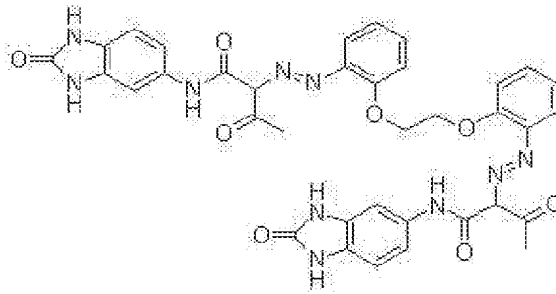
Em determinadas modalidades, o concentrado de pigmento contém pigmentos amarelos, como PY155 e PY180 que são mostrados abaixo:



PY74

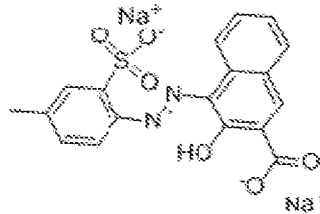


PY155

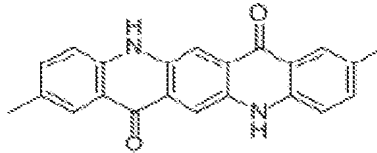


PY180, e suas misturas.

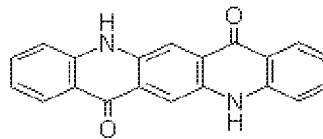
Em determinadas modalidades, o concentrado de pigmento contém os pigmentos magenta/vermelho, como PR57:1 (o contra íon pode ser vários, incluindo Ca, Sr, etc.) que são mostrados abaixo:



PR57:1



PR122



PV19, e suas misturas.

10

Os concentrados de pigmentos na base da tinta podem ser estabilizados por agentes sinérgicos e dispersantes. Um agente sinérgico de pigmento é a substância que tem como objetivo melhorar a dispersão e a estabilidade do pigmento. Normalmente, o agente sinérgico de pigmento reforçar a fixação dos dispersantes à superfície do pigmento e ajuda a estabilizar as partículas do pigmento dentro da base da tinta.

15

Nas modalidades, são empregados corantes solventes. Um exemplo de um

corante solvente adequado para uso neste documento pode incluir corantes de natureza solúvel por causa de sua compatibilidade com os transportadores de tinta divulgados neste documento. Exemplos de corantes de natureza solúvel adequados incluem Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products);

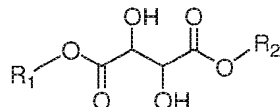
5 Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow 5RA EX (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black 101

10 (Rohm and Haas); Thermoplast Blue 670 (BASF); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (C.I. Solvent Black, C.I. 12195) (BASF); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF),

15 suas misturas e afins.

O concentrado de pigmento tem um tamanho de partícula de diâmetro médio de cerca de 50 nm a cerca de 400 nm, de cerca de 90 nm a cerca de 300 nm, ou de 100 nm a cerca de 280 nm. O concentrado de pigmento tem uma viscosidade de 140°C de cerca de 10 centipoise a cerca de 100 centipoise.

20 Alguns materiais amorfos adequados são divulgados no Pedido de Patente Nº de Série U.S. 13/095.784. O componente amorfo pode compreender um éster do ácido tartárico tendo uma fórmula da Fórmula III



Fórmula III

25 em que R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> cada, independentemente do outro ou do significado que eles podem igual ou diferente, é selecionado do grupo consistindo no grupo alquila, em que a porção alquila pode ser reta, ramificada ou cíclica, saturada ou insaturada, substituída ou não substituída, tendo cerca de 1 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo aromático ou heteroaromático substituído ou não

30 substituído e suas misturas. Em determinadas modalidades, cada R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é independentemente um grupo ciclohexila opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila selecionados entre metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil e t-butil.

A estrutura principal do ácido tartárico é selecionada entre L-(+)-ácido tartárico, D-(-)-ácido tartárico, DL-ácido tartárico, ou ácido mesotartárico, e

misturas destes. Dependendo dos grupos R e dos estereoquímicos do ácido tartárico, os ésteres podem formar cristais ou compostos amorfos estáveis. Em modalidades específicas, o composto amorfo é selecionado do grupo consistindo em di-L-mentil L-tartarato, di-DL-mentil L-tartarato (DMT), di-L-mentil DL-tartarato, di-DL-mentil DL-tartarato, e quaisquer estereoisômeros e misturas destes.

Esses materiais mostram uma viscosidade relativamente baixa ( $< 10^2$  centipoise (cps), ou de cerca de 1 a cerca de 100 cps, ou de cerca de 5 a cerca de 95 cps) próximo em temperatura de jato ( $\leq 140^\circ\text{C}$ , ou de cerca de 100 a cerca de  $140^\circ\text{C}$ , ou de cerca de 105 a cerca de  $140^\circ\text{C}$ ), mas uma viscosidade bem alta ( $> 10^5$  cps) em temperatura ambiente.

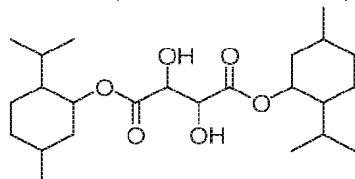
Para sintetizar o componente amorfo, o ácido tartárico foi reagido com uma variedade de álcoois para produzir os di-ésteres, conforme mostrado no esquema de síntese mostrado no Pedido de Patente Nº de Série U.S. 13/095.784. Os álcoois adequados para serem usados com as presentes modalidades podem ser selecionadas do grupo consistindo em álcool de alquila, em que a porção alquila do álcool pode ser reta, ramificada ou cíclica, saturada ou insaturada, substituída ou não substituída, tendo de cerca de 1 a cerca de 40 átomos de carbono, ou um grupo aromático ou heteroaromático substituído ou não substituído e suas misturas. Uma variedade de álcoois pode ser usada na esterificação como, por exemplo, mentol, isomentol, neomentol, isoneomentol e quaisquer estereoisômeros e suas misturas. As misturas de álcoois alifáticos podem ser usadas na esterificação. Por exemplo, uma mistura de dois álcoois alifáticos pode ser usada na esterificação. Exemplos adequados de álcoois alifáticos que podem ser usados nessas reações misturadas são o ciclohexanol e ciclohexanóis substituídos (por exemplo, 2-, 3- ou 4-t-butil ciclohexanol). As razões molares dos álcoois alifáticos podem ser de 25:75 a 75:25, de 40:60 a 60:40, ou cerca de 50:50.

Alguns materiais amorfos adequados são divulgados no Pedido de Patente Nº de Série U.S. 13/680,200. Os componentes amorfos proporcionam características pegajosas e conferem vigor à tinta impressa. Nas modalidades presentes, os materiais amorfos desejáveis têm uma viscosidade relativamente baixa ( $< 10^2$  cps, ou de cerca de 1 a cerca de 100 cps, ou de cerca de 5 a cerca de 95 cps) em cerca de  $140^\circ\text{C}$ , mas uma viscosidade muito alta ( $> 10^6$  cps) em temperatura ambiente. A baixa viscosidade em  $140^\circ\text{C}$  fornece uma extensão ampla de formulação, enquanto a alta viscosidade em temperatura ambiente confere vigor. Os componentes amorfos têm  $T_g$ s (temperaturas de transição

vítreas), mas não exibem picos de cristalização e de fusão por DSC (10°C/min de -50 a 200 a -50°C). Os valores  $T_g$  são geralmente de cerca de 10 a cerca de 50°C, ou de cerca de 10 a cerca de 40°C ou de cerca de 10 a cerca de 35°C, para conferir a dureza e a flexibilidade desejadas às tintas. Os materiais amorfos selecionados têm baixos pesos moleculares, tais como menos que 1000 g/mol, ou de cerca de 100 a cerca de 1000 g/mol, ou de cerca de 200 a cerca de 1000 g/mol, ou de cerca de 300 a cerca de 1000 g/mol. Os materiais amorfos de maiores pesos moleculares, como os polímeros se tornam líquidos viscosos e pegajosos em altas temperaturas, mas têm viscosidades que são muito altas para serem emitidas a jato com cabeças de impressão piezoelétrica nas temperaturas desejáveis.

Em modalidades específicas, o ligante amorfo é um di-éster de mentol e ácido tartárico (DMT). Em outras modalidades, o ligante amorfo é um éster de uma mistura de ciclohexanol e t-butilciclohexanol (razão de 50:50) e ácido tartárico, t-butilciclohexil-ciclohexil tartarato (TBCT). O DMT e o TBCT são divulgados no Pedido de Patente Nº de Série U.S. 13/095.784 de Morimitsu *et al.*, o qual está integralmente incorporado ao presente por referência.

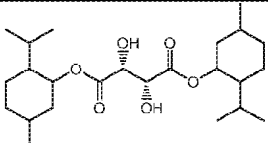
O DMT (dimentil tartarato) tem a estrutura geral como se segue.



, estereoisômeros específicos de DMT incluem os compostos ilustrados na **Tabela 1**.

**Tabela 1**

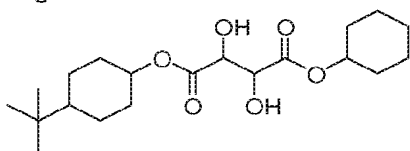
Composto	Estrutura	$T_g$ (°C)*	$\eta$ @ 140°C (cps)**	MW (g/mol)
5		19	10	426,59
6		18	10	426,59

7		13	10	426,59
Alvo		10-50°C	< 100 cps	< 1000 g/mol

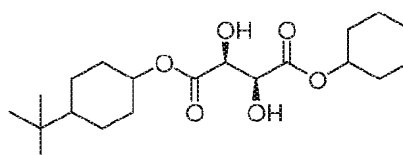
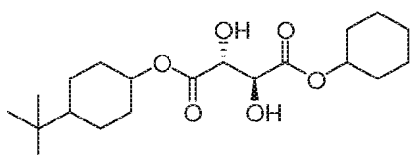
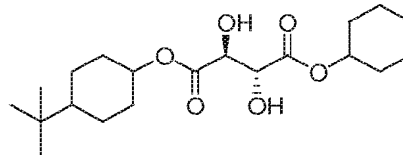
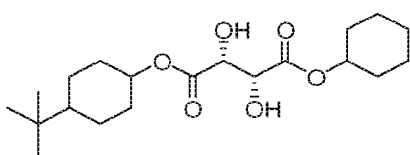
\* As amostras foram medidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Q1000 (TA Instruments) numa taxa de 10°C/min de -50°C a 200°C a -50°C; valores de ponto médio são citados.

\*\* As amostras foram medidas em um Reômetro de tensão controlada RFS3 (TA Instruments) equipado com uma placa de aquecimento de Peltier e usando uma placa de 25 mm paralela. O método utilizado foi uma amplitude de temperatura de altas a baixas temperaturas, em decréscimos de temperatura de 5°C, um tempo de imersão (equilíbrio) de 120 segundos entre cada temperatura e em uma frequência constante de 1 Hz.

10 O TBCT (t-butilciclohexil-ciclohexil tartarato) tem a estrutura geral como se segue:



Esteroisômeros específicos de TBCT incluem:



15

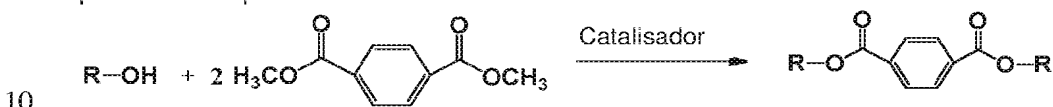
Os componentes amorfos mostram uma viscosidade relativamente baixa (< 10<sup>2</sup> centipoise (cps), ou de cerca de 1 a cerca de 100 cps, ou de cerca de 5 a cerca de 95 cps) próximo à temperatura de jato (≤ 140°C), mas uma viscosidade muito alta (> 10<sup>5</sup> cps) em temperatura ambiente.

20 Nas modalidades, os compostos amorfos são formulados com um composto cristalino para formar uma composição de tinta sólida. Todos os componentes cristalinos e ligantes são ésteres. Esta classe de materiais é bem

conhecida por ser facilmente biodegradável. As composições de tinta mostram bons perfis reológicos. As amostras de impressão criadas pela composição de tinta sólida em papel revestido por prova K apresentam vigor excelente.

5 Nas modalidades, o componente amorfo está presente numa quantidade de cerca de 2 por cento a cerca de 50 por cento em peso, ou de cerca de 5 por cento a cerca de 40 por cento em peso, ou de cerca de 10 por cento a cerca de 30 por cento em peso, do peso total da composição da tinta.

Nas modalidades, o composto cristalino é um composto di-éster feito a partir do Esquema 1 abaixo.



em que R é um grupo alifático saturado ou etilenicamente insaturado em uma modalidade com, pelo menos, cerca de 6 átomos de carbono, e em outra modalidade com, pelo menos, 8 átomos de carbono, e em uma modalidade com não mais do que cerca de 100 átomos de carbono, em outra modalidade com não mais do que cerca de 80 átomos de carbono, e ainda em outra modalidade com não mais de cerca de 60 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destes intervalos. Em uma modalidade específica, o composto cristalino é derivado de álcoois graxos naturais, como o octanol, álcool estearílico, álcool laurílico, álcool berrênico, álcool miristílico, álcool cáprico, álcool linoleílico e afins. A reação acima pode ser realizada através da combinação de dimetil tereftalato e álcool na fusão na presença de um catalisador de estanho, como o dibutila estanho dilaurato (Fascat 4202), óxido de estanho de dibutila (Fascat 4100); um catalisador de zinco, como o Bi cat Z; ou um catalisador de bismuto, como Bi cat 8124; Bi cat 8108, um catalisador de titânio, como dióxido de titânio. Apenas quantidades de traços de catalisador são necessárias para o processo.

15

20

25

Nas modalidades, o catalisador está presente numa quantidade de 0,01 por cento de peso a 2 por cento de peso ou de cerca de 0,05 por cento de peso a cerca de 1 por cento de peso do produto total.

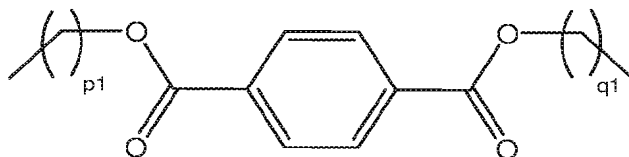
30 A reação é realizada em uma temperatura elevada, de cerca de 150°C a cerca de 250°C ou de cerca de 160°C a cerca de 210°C. O processo livre de solventes é ambientalmente sustentável e elimina os problemas com os subprodutos e também significa maior produtividade do reator.

Em determinadas modalidades, o componente cristalino é igual ao

composto cristalino presente no concentrado de pigmento.

Em determinadas modalidades, o componente cristalino tendo uma estrutura de Fórmula IV:

5 Em determinadas modalidades, o componente cristalino tem a seguinte estrutura:



em que  $p_1$  é de cerca de 1 a cerca de 40, e  $q_1$  é de cerca de 1 a cerca de 40. Em determinadas modalidades,  $p_1$  é de cerca de 8 a cerca de 26, de cerca de 14 a cerca de 20, ou de cerca de 16 a cerca de 18. Em determinadas modalidades,  $q_1$  é de cerca de 8 a cerca de 26, de cerca de 14 a cerca de 20, ou de cerca de 16 a cerca de 18. Em determinadas modalidades,  $p_1$  é igual a  $q_1$ .

10 Nas modalidades, o componente cristalino está presente em uma quantidade de cerca de 60 por cento a cerca de 95 por cento em peso, ou de cerca de 65 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, ou de cerca de 70 por cento a cerca de 90 por cento em peso do peso total da composição de tinta.

Normalmente, a razão em peso do componente cristalino para o componente amorfo de cerca de 65:40 a cerca de 95:5, ou de cerca de 70:30 a cerca de 90:10.

20 É importante notar que o composto de diéster cristalino no concentrado de pigmento é particularmente compatível com determinados pigmentos, por exemplo, diversos pigmentos amarelos ou magenta que contêm um grupo amido que foi considerado incompatível nas tintas de mudança de fase anteriormente divulgadas. Sem estar vinculado à teoria, acredita-se que as tintas de mudança de fase que são divulgadas no Pedido de Patente Nº U.S. de Série 13.095.636 contêm componentes de diuretano cristalino que interagem com esses pigmentos e causam formação de ligação ao hidrogênio significativa, assim desestabilizando os pigmentos dispersados no veículo da tinta.

25 Nas modalidades, as tintas sólidas cumprem determinadas propriedades físicas específicas. Por exemplo, as tintas sólidas das presentes modalidades têm um ponto de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ )  $< 150^\circ\text{C}$  ou de cerca de  $60^\circ\text{C}$  a cerca de  $140^\circ\text{C}$ , ou de cerca de  $70^\circ\text{C}$  a cerca de  $130^\circ\text{C}$ . Em outras modalidades, a tinta tem uma

$T_{\text{cris}} > 60^{\circ}\text{C}$  ou de cerca de  $65^{\circ}\text{C}$  a cerca de  $110^{\circ}\text{C}$ , ou de cerca de  $70^{\circ}\text{C}$  a cerca de  $100^{\circ}\text{C}$ . Em outras modalidades, a tinta das presentes modalidades tem uma viscosidade de cerca de 1 a cerca de 22 cps em um intervalo a jato de cerca de 100 a cerca de  $140^{\circ}\text{C}$ . Em particular, a tinta das presentes modalidades tem uma

5 viscosidade a  $140^{\circ}\text{C}$  de 12 cps ou de cerca de 12 cps a cerca de 3 cps ou de cerca de 10 cps a cerca de 5 cps. A tinta pode ter uma viscosidade superior a cerca de 106 cps à temperatura ambiente.

A tinta das modalidades pode adicionalmente incluir aditivos convencionais para tirar proveito da funcionalidade conhecida associada a tais aditivos

10 convencionais. Tais aditivos podem incluir, por exemplo, pelo menos um antioxidante, antiespumante, agentes de deslizamento e nivelamento, clarificador, modificador de viscosidade, adesivo, plastificante e similares.

A tinta pode, opcionalmente, conter antioxidantes para proteger as imagens da oxidação e também pode proteger os componentes de tinta da oxidação

15 enquanto existente como uma massa derretida aquecida no reservatório de tinta. A tintura pode estar presente na tinta de mudança de fase em qualquer quantidade desejada ou eficaz para obter a cor ou tonalidade desejada tais como, por exemplo, pelo menos de cerca de 0,1 por cento em peso da tinta a cerca de 50% em peso da tinta, pelo menos de cerca de 0,2 por cento em peso da tinta a

20 cerca de 20% em peso da tinta e pelo menos de cerca de 0,5% em peso da tinta a cerca de 10% em peso da tinta.

As composições de tinta podem ser preparadas por qualquer método desejado ou adequado..

Qualquer folha de gravação ou substrato adequado pode ser usado.

25 Preparação do Dispersante do Composto A

Em uma caldeira de resina de 1 litro equipada com uma manta de aquecimento, um agitador mecânico, "trap" para destilação do tipo Dean-Stark, condensador de refluxo e sensor de temperatura foram introduzidos 192,78

30 gramas (g) de Unacid® 700 (um ácido carboxílico de cadeia longa, linear tendo um comprimento médio de cadeia de carbono de 48, disponível a partir de Baker Petrolite) e 60,3 g de E-100® (uma mistura de tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetileno-hexamina (PEHA), hexaetileno-heptamina (heha), e materiais de peso molecular mais elevado, com um peso molecular médio em número de 250 a 300 gramas por mol, disponível a partir de Huntsman. Sob uma corrente de

35 árgon, a temperatura na caldeira foi aumentada para  $100^{\circ}\text{C}$  e a resina foi permitida fundir. Quando a resina foi completamente derretida, a temperatura foi

gradualmente aumentada para 180°C com agitação, e a reação foi permitida prosseguir durante 3 horas. 3,6 ml de água foram coletados no “trap” de destilação do tipo Dean-Stark. A reação foi interrompida, arrefecida até 140°C e descarregada a um tabuleiro de alumínio para proporcionar 249 g da amida como um sólido bege. As propriedades do dispersante são mostradas na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Caracterização do Dispersante

Titulação		DSC			
Ácida #	Amina #	Início da Cristalização (°C)	Pico da Cristalização (°C)	Pico do Derretimento (°C)	Final do Derretimento (°C)
0,87	>100	97,6	94,4	102,1 (92,6)	105,2

### Síntese de tereftalato de distearil (DST)

A um reator Buchi de 2L equipado com um agitador de turbina dupla e aparelho de destilação foram carregados tereftalato de dimetil (315,8 gramas), álcool estearílico (879,7 gramas) e aquecidos a 130°C sob purga de nitrogênio durante 1 hora, depois que a agitação foi iniciada seguida pela adição de catalisador Tyzor (3,0 gramas, disponível a partir de Dupont). A mistura reacional foi então aquecida a 145°C, seguido de elevação lentamente da temperatura para 190°C durante um período de 3 a 4 horas, de modo que a evolução do metanol seja destilada de forma controlada. A temperatura reacional foi mantida a 190°C por um adicional de 16 horas até que a conversão de >96% do produto fosse atingida conforme determinado pela espectroscopia de 1H RMN. O produto foi descarregado como um líquido de baixa viscosidade que solidificou na refrigeração para proporcionar 1050 gramas de um sólido branco (96,2% de rendimento). O produto foi mostrado ser puro por espectroscopia de 1H RMN com quantidades vestigiais de monoéster. Propriedades físicas deste composto são mostradas na **Tabela 3**.

**Tabela 3**

Composto	T <sub>fusão</sub> (°C) (DSC)	T <sub>crist</sub> (°C) (DSC)	Viscosidade a 140°C (cps)
DST	88	79	4,5

### Preparação de Concentrados de Pigmento Amarelo

Em um béquer foram adicionados 26,8 g de base do triturador (*isto é*, um componente amorfo – DMT, ou um componente cristalino – DST) como mostrado na **Tabela 4**, 6 g de dispersante como mostrado na Tabela 4, e 1,2 g de agente sinérgico Solsperse 22000. A solução foi agitada por 30 minutos a 130°C, e foram adicionados 6 gramas de pigmento como mostrado na **Tabela 4** e agitados

durante 1 hora a mais a 130°C. Esta é referida como a fase de umectação do pigmento. Esta mistura foi transferida para um recipiente triturador de 100mL contendo 325g de tiros de aço inoxidável de 18 polegadas. A mistura foi agitada a 350 RPM durante 24 horas a 130°C. O concentrado de pigmento resultante foi então separado dos tiros de aço e medido para o tamanho de partícula.

**Tabela 4**

Concentrado de Pigmento	Pigmento Amarelo	Dispersante	Base do Triturador	Tamanho médio Z (nm)	PDI
A	PY155	Solsperse 32000	DMT	141	0,114
B	PY180	Solsperse 32000	DMT	214	0,129
C	PY155	Solsperse 32000	DMT	150	0,151
D	PY155	Composto A	DST	152	0,18
E	PY180	Composto A	DST	261	0,072

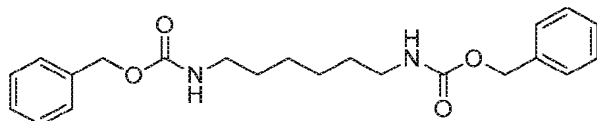
Como mostrado na **Tabela 4**, os concentrados de pigmento amarelo com tamanho de partícula médio Z desejável de menos de 300 nm tendo um baixo PDI (< 0,200) foram preparados usando Pigment Yellow 155 ou 180 em DMTSolsperse 32000 ou DST/ Composto A.

#### **Preparação de Tintas Amarelas**

Em um béquer de 50mL foram adicionados 1,33 g de concentrado de pigmento, cerca de 7,6 g de resina cristalina, e cerca de 1 g de resina amorfa. A mistura foi então agitada a 130°C por 2 horas e derramada em uma panela para congelar (solidificar). O tamanho de partícula e a reologia foram medidos posteriormente. 5 gramas de tinta foram então colocados em um frasco e colocados em um forno configurado a 140°C por uma semana para o envelhecimento. O tamanho de partícula e a reologia foram então medidos novamente. As tintas desejáveis não devem demonstrar nenhum aumento significativo no tamanho de partícula após o envelhecimento e nenhuma mudança na reologia. A **Tabela 5** mostra os ingredientes usados na formulação da tinta e tamanho medido e a viscosidade das tintas em condições "como está" (*as is*) e "7D 140°C". "7D 140°C" se refere ao envelhecimento da tinta durante 7 dias a 140°C. O envelhecimento de uma tinta se refere à colocação de uma pequena amostra da tinta em um frasco e armazenamento de tal frasco em um forno a 140°C durante uma semana. O tamanho de partícula aceitável para uma tinta sob ambas as condições "tal como está" e "7D 140°C" devem ser abaixo de 300 nm. A

viscosidade aceitável a 140°C para uma tinta em ambas as condições "como está" e "7D 140°C" devem estar abaixo de 10 centipoise (cps).

A estrutura de DHDC é mostrada abaixo:



DHDC

5

**Tabela 5**

Exemplo	Concentrado do Pigmento (Dispersante/Triturador)	Amorfo	Cristalino	Como está		7D 140°C	
				Tamanho (nm)	Viscosidade @ 140C (cps)	Tamanho (nm)	Viscosidade @ 140C (cps)
1 (Comparativo)	A (Solsperse 32000/DMT)	DMT	DHDC	302	20,67	263	21,22
2 (Comparativo)	B (Solsperse 32000/DMT)	DMT	DHDC	294	12,52	2um	-
3 (Comparativo)	C (Solsperse 32000/DMT)	DMT	DST	685	-	1um	-
4	D (Composto A /DST)	DMT	DST	160	5,55	165	6,05
5	E (Composto A /DST)	TBCT	DST	182	5,91	186	6,01
6	F (Composto A /DST)	TBCT	DST	224	5,89	267	6,09

Nos Exemplos Comparativos 1 e 2, os concentrados de pigmento (*isto é*, pigmentos amarelos dispersados em DMT com Solsperse 32000) foram deixados em uma mistura de DMT amorfo e DHDC cristalino, o tamanho de partícula resultante e a reologia das tintas foram inaceitáveis.

10 Da mesma forma, nos Exemplos Comparativos 3, os concentrados de pigmento (*isto é*, pigmentos amarelos dispersados em DMT com Solsperse 32000) foram deixados em uma mistura de DMT amorfo e DST cristalino, o tamanho de partícula resultante e a reologia das tintas foram inaceitáveis.

15 Nos Exemplos 4, 5, e 6, os concentrados de pigmento (*isto é*, pigmentos amarelos dispersados em DST com o Composto A) foram deixados em uma mistura de TBCT amorfo e DST cristalino, as tintas resultantes produziram tamanho e reologia aceitáveis em condições " como estão" e "7D 140°C".

#### **Preparação de Concentrados de Pigmento Magenta**

20 Em um béquer foram adicionados 26,8 g de base do triturador como mostrado na **Tabela 6**, 6 g de dispersante como mostrado na Tabela 6, e 1,2 g de agente sinérgico Solsperse 22000. A solução foi agitada durante 30 minutos a 130°C e foram adicionados 6 gramas de pigmento, conforme mostrado na **Tabela 6** e agitados durante 1 hora a mais a 130°C. Esta é referida como a fase de umectação do pigmento. Esta mistura foi transferida para um recipiente triturador  
25 de 100mL contendo 325g de tiros de aço inoxidável de 18 polegadas. A mistura

foi agitada a 350 RPM durante 24 horas a 130°C. O concentrado de pigmento resultante foi então peneirado de tiros e medido para o tamanho de partícula.

**Tabela 6**

Concentrado de Pigmento	Pigmento Magenta	Dispersante	Base do Triturador	Tamanho Médio Z (nm)	PDI
F	PR 57:1 CPC-4BGL	BYK2155	DMT	187	0,202
G	PR 57:1 L5B01	Solsperse 32000	DMT	126	0,241
H	PR 57:1 CPC-4BGL	BYK2155	DMT:DHDC (50:50)	238	0,212
I	PR 57:1 L5B01 (20% de carregamento do pigmento)	Composto A	DST	128	0,093
J	PR 57:1 L5B01 (20% de carregamento do pigmento)	Composto A	DST	150	0,134

Como mostrado na **Tabela 6**, os concentrados de pigmento amarelo com tamanho de partícula médio Z desejável de menos de 300 nm tendo um baixo PDI (<0,200) foram preparados usando Pigment Red 155 ou Magenta 180 em DMT/Solsperse 32000 ou DST/Composto A.

#### Preparação de Tintas Vermelhas/Magenta

Em um béquer de 50mL foram adicionados 1,33 g de concentrado de pigmento, cerca de 7,6 g de resina cristalina, e cerca de 1 g de resina amorfa. A mistura foi então agitada a 130°C durante 2 horas e derramada em uma panela para congelar (solidificar). O tamanho de partícula e a reologia foram medidos posteriormente. 5 gramas de tinta foram então colocados em um frasco e colocados em um forno configurado a 140°C por uma semana para o envelhecimento. O tamanho de partícula e a reologia foram então remedidos. Todos os resultados são mostrados na **Tabela 7** abaixo.

**Tabela 7**

Exemplo		Dispersão do Pigmento (Dispersante/Base do Triturador)	Amorfo	Cristalino	Como está		7D 140C	
					Tamanho (nm)	Viscosidade @ 140C (cps)	Tamanho (nm)	Viscosidade @ 140C (cps)
Exemplo Comparativo 7	F	(BYK2155/DMT)	DMT	DHDC	>1um	-	-	-
Exemplo Comparativo 8	G	(Solsperse 32000/DMT)	DMT	DHDC	500	-	-	-
Exemplo Comparativo 9	H	(BYK2155/DMT: DHDC 50:50)	DMT	DHDC	>1um	-	-	-
Exemplo 10	I	(Composto A/DST)	DMT	DST	159	4,6	161	4,6
Exemplo 11	J	(Composto A/DST)	DMT	DST	160	6,2	163	6,9

Nos Exemplos Comparativos 7, 8 e 9, os concentrados de pigmento magenta foram deixados em uma mistura de DMT amorfo e DHDC cristalino, o tamanho de partícula resultante e a reologia das tintas foram inaceitáveis.

Nos Exemplos 10 e 11, os concentrados de pigmento (*isto é*, pigmentos magenta dispersados em DST com o Composto A) foram deixados em uma

mistura de DMT amorfo e DST cristalino, as tintas resultantes produziram tamanho aceitável em ambas as condições "como está" e "7d 140°C".

## REIVINDICAÇÕES

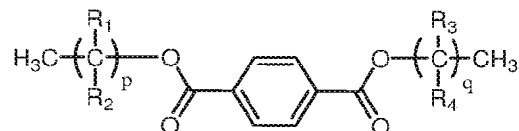
1. Tinta de mudança de fase, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

um componente amorfo;

5 um componente cristalino; e

um concentrado de pigmento compreendendo:

um composto cristalino tendo uma estrutura de Fórmula I:



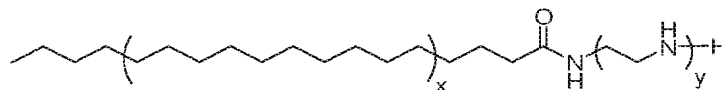
Fórmula I

10 em que cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  é independentemente H ou alquil; p é de cerca de 1 a cerca de 40, e q é de cerca de 1 a cerca de 40; e

um dispersante à base de amina.

2. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o dispersante à base de amina tem uma estrutura de Fórmula II:

15



Fórmula II

em que x é de cerca de 1 a cerca de 10, e y é de cerca de 10 a cerca de 10.000.

20 3. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o composto cristalino no concentrado de pigmento está presente em uma quantidade de cerca de 60 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso com base no peso total do concentrado de pigmento.

25 4. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o dispersante no concentrado de pigmento está presente em uma quantidade de cerca de 2 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso com base no peso total do concentrado de pigmento.

30 5. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o concentrado de pigmento adicionalmente compreende uma tintura.

6. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a tintura compreende um pigmento amarelo.

7. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a tintura compreende um pigmento magenta.

5 8. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o concentrado de pigmento adicionalmente compreende um agente sinérgico de pigmento.

9. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o concentrado de pigmento tem um tamanho de partícula de um diâmetro médio de cerca de 50 nm a cerca de 400 nm.

10 10. Tinta de mudança de fase, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o concentrado de pigmento tem uma viscosidade de cerca de 200 centipoise a 140°C.

**RESUMO****TINTAS DE MUDANÇA DE FASE MAGENTA E AMARELA PIGMENTADAS**

5 A presente invenção se refere a uma composição de tinta sólida que compreende um composto cristalino, um composto amorfo e um concentrado de pigmento. O concentrado de pigmento inclui um composto de diéster cristalino, um dispersante e um pigmento (magenta/amarelo). A incorporação de tal concentrado de pigmento na composição de tinta sólida produz uma tinta estável.