



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 358**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2006.01)

**C09B 69/10** (2006.01)

**C09B 31/11** (2006.01)

**C07D 233/70** (2006.01)

**C07D 207/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06764033 .4**

96 Fecha de presentación : **04.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1904592**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54

Título: **Derivados fenilazo-acetoacetanilida con un grupo funcional polimerizable y compuestos asociados como monómeros para dispersantes poliméricos para tintas pigmentadas de chorro de tinta.**

30

Prioridad: **14.07.2005 EP 05106460**  
**01.09.2005 US 713437 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.03.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.03.2010**

73

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

72

Inventor/es: **Deroover, Geert;**  
**Jaunky, Wojciech;**  
**Groenendaal, Lambertus y**  
**Loccufier, Johan**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 335 358 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**

Derivados fenilazo-acetoacetanilida con un grupo funcional polimerizable y compuestos asociados como monómeros para dispersantes poliméricos para tintas pigmentadas de chorro de tinta.

**Campo técnico**

La presente invención se relaciona con monómeros que tienen grupos cromóforos que exhiben una similitud estructural con un pigmento de color en una dispersión de pigmento y con una tinta pigmentada para chorro de tinta.

**Técnica anterior**

Se preparan dispersiones de pigmento usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia que promueve la formación y la estabilización de una dispersión de partículas de pigmento en un medio de dispersión. Los dispersantes son generalmente materiales tensioactivos que tienen una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante reduce substancialmente la energía de dispersión necesaria. Las partículas de pigmento dispersas pueden tender a reaglomerarse tras la operación de dispersión, debido a fuerzas de atracción mutua. El uso de dispersantes contrarresta también esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmento.

El dispersante tiene que cumplir requerimientos particularmente elevados cuando se usa para tintas de chorro de tinta. Una inadecuada dispersión se manifiesta como una mayor viscosidad en sistemas líquidos, pérdida de brillo y/o cambios de matiz. Más aún, se requiere una dispersión particularmente buena de las partículas de pigmento para asegurar un paso sin impedimentos de las partículas de pigmento a través de las boquillas del cabezal de impresión, que normalmente tienen sólo unos cuantos micrómetros de diámetro. Además, se ha de evitar la aglomeración de las partículas de pigmento y el bloqueo asociado de las boquillas de la impresora en los períodos de espera de la impresora.

Los dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula así llamados grupos de anclaje, que se adsorben sobre los pigmentos que se han de dispersar. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas sobresalientes y mediante las cuales las partículas de pigmento se vuelven compatibles con el medio de dispersión, es decir, se estabilizan.

Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes poliméricos obtenidos por polimerización aleatoria de monómeros (v.g., monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB) o por polimerización de monómeros alternantes (v.g., monómeros A y B polimerizados en ABABABAB) dan como resultado generalmente una pobre estabilidad de la dispersión. Se obtuvieron mejoras en la estabilidad de la dispersión usando dispersantes de copolímeros de injerto y de copolímeros de bloques.

Los dispersantes de copolímeros de injerto consisten en un esqueleto polimérico con cadenas laterales unidas al esqueleto.

CA 2.157.361 (DU PONT) describe dispersiones de pigmento preparadas usando un dispersante de copolímero de injerto con un esqueleto polimérico hidrofóbico y cadenas laterales hidrofílicas.

Los dispersantes de copolímeros de bloques que contienen bloques hidrofóbicos e hidrofílicos han sido descritos en numerosas patentes de tinta para chorro de tinta.

EE.UU. 5.859.113 (DU PONT) describe un dispersante de copolímero de bloques AB con un segmento polimérico A de monómeros de (met)acrilato de glicidilo polimerizados que han reaccionado con un ácido carboxílico aromático o alifático y un segmento B polimérico de monómeros de (met)acrilato de alquilo polimerizados que tienen 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, monómeros de (met)acrilato de hidroxialquilo.

En el diseño de dispersantes poliméricos para tintas acuosas de chorro de tinta, los grupos de anclaje antes mencionados, que se adsorben sobre los pigmentos que se han de dispersar son generalmente grupos hidrofóbicos que exhiben afinidad por la superficie del pigmento.

EP 0.763.580 A (TOYO INK) describe un agente dispersante de pigmento de tipo acuoso que tiene una porción con una alta afinidad por un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado entre el grupo consistente en un tinte orgánico, antraquinona y acridona sólo en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero acuoso seleccionado entre el grupo consistente en un polímero uretánico lineal acuoso y un polímero acrílico lineal acuoso. EP 0.763.378 A (TOYO INK) describe agentes dispersantes de pigmento similares para dispersiones de pigmento no acuosas.

EE.UU. 5.420.187 (TOYO INK) describe un agente dispersante de pigmento obtenido por polimerización de un monómero polimerizable por adición que tiene un grupo funcional ácido y otro monómero polimerizable por adición en presencia de un iniciador de polimerización, siendo el iniciador de polimerización un producto de diazotización preparado por diazotización de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en un derivado de antraquinona que tiene un grupo amino aromático, un derivado de acridona que tiene un grupo amino aromático y un

## ES 2 335 358 T3

tinte orgánico que tiene un grupo amino aromático. En este agente dispersante de pigmento, el colorante se localiza en el propio esqueleto polimérico.

5 EE.UU. 2003044707 (TOYO INK) describe un agente dispersante para un pigmento que consiste en un compuesto específico que tiene una estructura en la cual se unen convalentemente un esqueleto molecular de tipo ftalocianina que es adsorbible sobre el pigmento y una unidad oligomérica o unidad polimérica que evita la reaglomeración del pigmento para producir el efecto de dispersión, y que tiene afinidad por un medio o un solvente.

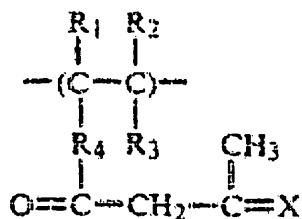
10 Breitfelder, Steffen y col. describen en "Synthesis of pederic acid and related model studies", Helvetica Chimica Acta, vol. 87, nº 5, 2004, en la página 1208, un compuesto 33 con un grupo funcional etilénicamente insaturado.

15 Khudina y col. describen en "Fluoroalkylcontaining 2-arylhydrazono-1,3-dicarbonyl compounds in the reactions with ethylenediamine and polyethylenepolyamines", Journal of Fluorine Chemistry, vol. 125, nº 3, 2004, en la página 403, el compuesto 11, que es N,N'-etilen-(2-(p-metilfenil)hidrazono-3-oxobutanamida)(etil-2'-(p-metilfenil)azo-3'-amino-2'-butenoato).

20 Hein y col. describen en "New pigments from 3,3'-dichloro- and 3,3'-dimethoxy-4,n4'-diaminostilbene", Journal of American Chemical Society, vol. 77, nº 15, 1955, en la Tabla 1, en la página 4108, una serie de productos de copulación de derivados de estilbeno con ácido acetoacético y derivados amida.

La base de datos Beilstein 1977, nº de acceso de la base de datos BRN: 1828719, y el resumen de Inukai y col., Nippon Kagaky Kaishi, 1977, página 1369-1372, describen la 2-[(m-metacrilamidofenil)azo]acetoacetanilida.

25 EE.UU. 4.489.197 (DYNAPOL) describe compuestos poliméricos que tienen unidades recurrentes



40 donde X es N u O, R1, R2 y R3 son hidrógenos o alquilos inferiores y R4 es -N(H)- y amina aromática o una hidrazina aromática que proporciona X como N.

WO02/44282 A2 (MILLIKEN) describe compuestos con estructuras de bisacetoamida aromáticas como compuestos intermediarios para formar diferentes tipos de agentes colorantes.

45 EE.UU. 5.420.187 (TOYO INK) describe un agente dispersante de pigmento obtenido por polimerización de un monómero polimerizable por adición que tiene un grupo funcional ácido y de otro monómero polimerizable por adición en presencia de un iniciador de polimerización, siendo el iniciador de polimerización un producto de diazotización preparado por diazotización de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en un derivado de antraquinona que tiene un grupo amino aromático, un derivado de acridona que tiene un grupo amino aromático y un tinte orgánico que tiene un grupo amino aromático.

50 JP 02.124.909 A (NIPPON PAINT) describe tintes polimerizables.

55 GB 1.424.517 (ICI) describe dispersantes poliméricos que contienen un grupo cromóforo en el esqueleto polimérico.

60 La práctica actual es incorporar la estructura química exacta o casi exacta del pigmento de color como grupo de anclaje en el agente dispersante polimérico para asegurar la máxima afinidad por el pigmento de color. En consecuencia, cada pigmento tiene su propio dispersante polimérico a medida. En la práctica, esto requiere mantener un inventario de diferentes dispersantes poliméricos para producir un rango completo de series de tintas de color para chorro de tinta. La tinta cian con ftalocianina de cobre como pigmento es una rara excepción, en el sentido de que todas las propiedades deseadas se combinan en el mismo pigmento. Pero los pigmentos amarillos han de ser seleccionados en base a las propiedades más importantes en su aplicación de tinta para chorro de tinta. Por ejemplo, algunos pigmentos amarillos son seleccionados por su estabilidad frente a la luz, mientras que otros son seleccionados para obtener imágenes que tienen una elevada resistencia del color. Mantener tal inventario de diferentes tipos de dispersantes poliméricos acarrea consecuencias económicas debido a requerimientos adicionales de almacenamiento y logística, al mismo tiempo que aumenta la posibilidad de utilizar el dispersante polimérico "equivocado" para la producción de una tinta para chorro de tinta particular.

## ES 2 335 358 T3

Sin embargo, la síntesis de dichos dispersantes poliméricos es complicada, ya que la baja solubilidad del pigmento induce una baja solubilidad del monómero que contiene la estructura del pigmento.

5 Para una calidad de imagen consistente, la tinta para chorro de tinta requiere una estabilidad de dispersión capaz de lidiar con altas temperaturas (por encima de los 60°C) durante el transporte de la tinta a un cliente y cambios en el medio de dispersión de la tinta para chorro de tinta durante su uso, por ejemplo, evaporación del solvente y concentraciones crecientes de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

10 Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar un rango de tintas pigmentadas estables para chorro de tinta usando un solo dispersante polimérico obtenido por síntesis simple.

### Objetos de la invención

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar un monómero para preparar un dispersante polimérico que puede ser obtenido por síntesis sin complicaciones y que es adecuado para diferentes pigmentos de color.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar tintas para chorro de tinta con una alta estabilidad de dispersión.

20 Es otro objeto de la presente invención proporcionar tintas para chorro de tinta que producen imágenes con alta calidad de imagen y con una elevada densidad óptica.

Otros objetos de la invención resultarán evidentes gracias a la descripción que se da a continuación.

### 25 Resumen de la invención

Se ha visto sorprendentemente que se obtenían tintas para chorro de tinta con una elevada densidad óptica y una elevada estabilidad usando un dispersante polimérico de color donde un grupo cromóforo pendiente exhibe una similitud estructural con el pigmento de color, pero es de menor tamaño que el pigmento de color.

30 Se han realizado los objetivos de la presente invención con un monómero como se define en la reivindicación 1.

### Descripción de la invención

#### 35 *Definiciones*

El término “colorante”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa tintes y pigmentos.

40 El término “tinte”, tal como se utiliza en la descripción de la presente invención, significa un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/L o más en el medio en el que se aplica y bajo las condiciones ambientales reinantes.

45 El término “pigmento” es definido en DIN 55943 como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales reinantes, y que tiene por ello una solubilidad menor de 10 mg/L en el mismo.

El término “grupo cromóforo”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa un grupo con un máximo de absorción de entre 300 nm y 2.000 nm.

50 El término “grupo cromóforo pendiente”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral en el esqueleto polimérico y no un grupo en el propio esqueleto polimérico o que aparece únicamente como un grupo final del esqueleto polimérico.

El término “I.C.” es usado en la descripción de la presente solicitud como abreviatura de Índice de Color.

55 El término “radiación actínica”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

60 El término “GP” es utilizado en la descripción de presente solicitud como una abreviatura de grado de polimerización, es decir, el número de unidades estructurales (monómeros) en la molécula polimérica media.

El término “PD” es utilizado en la descripción de la presente solicitud como una abreviatura de polidispersidad de un polímero.

65 El término “dispersión”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa una mezcla íntima de al menos dos sustancias, una de las cuales, llamada fase dispersa o coloide, está uniformemente distribuida en un estado finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.

## ES 2 335 358 T3

El término “dispersante polimérico”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa una sustancia para promover la formación y la estabilización de una dispersión de una sustancia en un medio de dispersión.

5 El término “copolímero”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa una macromolécula en la que dos o más especies diferentes de monómero se incorporan en una cadena polimérica.

El término “copolímero de bloques”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa un copolímero en el que los monómeros aparecen en secuencias alternas relativamente largas en una cadena.

10 El término “factor de separación espectral”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa el valor obtenido calculando la razón entre la absorbancia máxima  $A_{m\acute{a}x}$  (medida a una longitud de onda  $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) y la absorbancia de referencia  $A_{ref}$  determinada a una longitud de onda superior  $\lambda_{ref}$ .

15 La abreviatura “FSE” es utilizada en la descripción de la presente invención para el factor de separación espectral.

El término “alquilo” significa todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

20 El término “grupo acilo” significa grupos  $-(C=O)-$ arilo y  $-(C=O)-$ alquilo.

El término “grupo alifático” significa grupos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos saturados.

25 El término “grupo alifático insaturado” significa grupos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos que contienen al menos un doble o triple enlace.

30 El término “grupo aromático”, tal como se usa en la descripción de la presente invención, significa un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos, que se caracterizan por grandes energías de resonancia, v.g., benceno, naftaleno y antraceno.

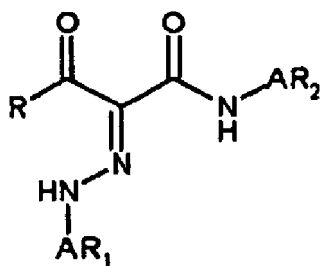
El término “grupo hidrocarbonado alicíclico” significa un ensamblaje de átomos de carbono cíclicos que no forman un grupo aromático, v.g., ciclohexano.

35 El término “grupo heteroatómico” significa un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos está substituido por un átomo distinto del carbono, tal como un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio y un átomo de telurio.

40 El término “grupo heterocíclico” significa un grupo hidrocarbonado alicíclico en el que al menos uno de los átomos de carbono cíclicos está substituido por un átomo distinto del carbono, tal como 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 telurio.

### 45 *Monómeros con un grupo cromóforo*

El monómero con un grupo cromóforo según la presente invención puede ser representado por la Fórmula (I):



60 **Fórmula (I)**

65 donde:

$AR_1$  representa un grupo aromático substituido o no substituido;

## ES 2 335 358 T3

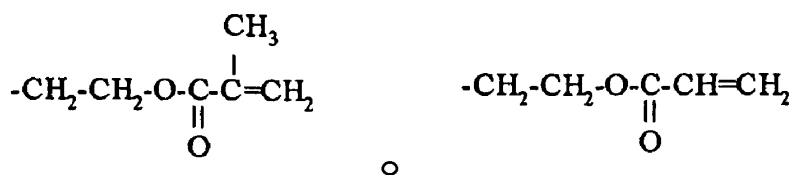
AR<sub>2</sub> representa un grupo aromático sustituido o no sustituido o un grupo alquilo sustituido o no sustituido;

y R representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido, con la condición de que uno de R, AR<sub>1</sub> y AR<sub>2</sub> tenga un sustituyente con un grupo funcional polimerizable.

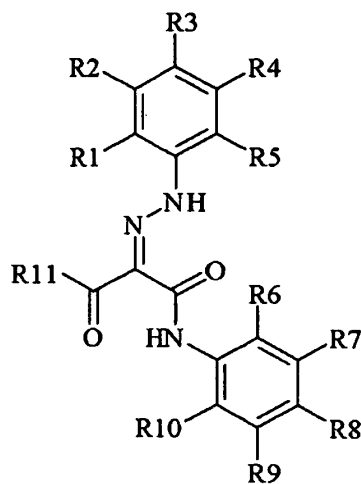
El monómero con un grupo cromóforo según la presente invención es preferiblemente polimerizable por polimerización de radicales o catiónica, más preferiblemente por polimerización de radicales. El grupo funcional polimerizable del sustituyente con un grupo funcional polimerizable sobre al menos uno de R, AR<sub>1</sub> y AR<sub>2</sub> es preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado.

En una realización, AR<sub>2</sub> de la Fórmula (I) está sustituido por un grupo alquilo, preferiblemente metilo o etilo.

En otra realización, AR<sub>2</sub> de la Fórmula (I) está sustituido por un sustituyente alifático con un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado. Preferiblemente, este grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado alifático está representado por



En una realización preferida, el monómero está representado por la Fórmula (II):



**Fórmula (II)**

donde:

uno de R1 a R11 es dicho sustituyente con un grupo funcional polimerizable; R1 a R11, si no representan dicho sustituyente con un grupo funcional polimerizable, son independientemente seleccionados entre el grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un halógeno; o

R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico. En una realización preferida, el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es imidazolona.

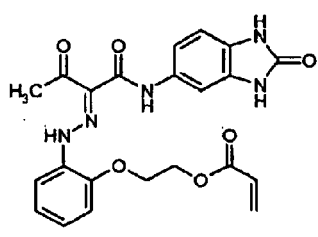
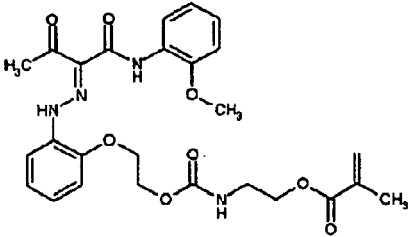
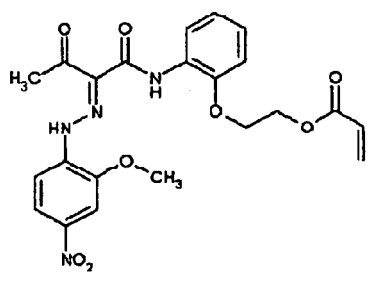
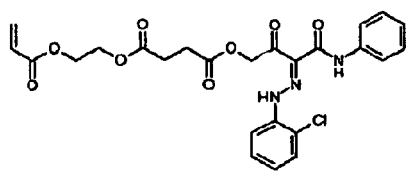
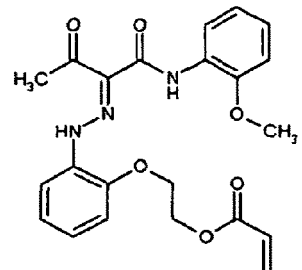
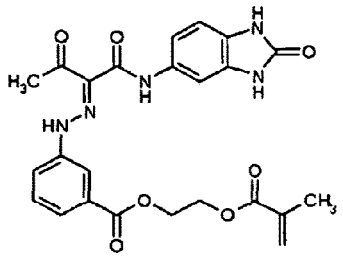
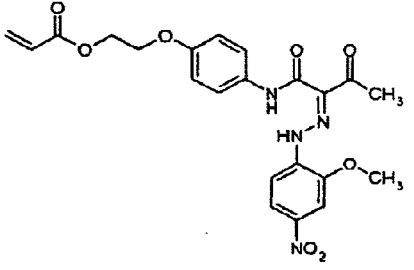
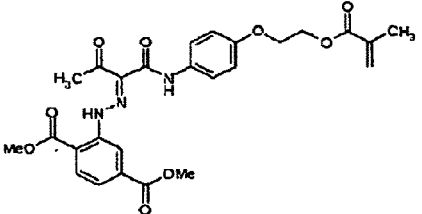
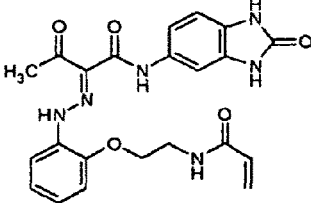
El grupo funcional polimerizable es preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado. El grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado es preferiblemente seleccionado entre el grupo consistente en un estireno, un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una maleimida, un éster vinílico y un éter vinílico.

Como monómeros adecuados según la Fórmula (I), se incluyen los monómeros expuestos en la Tabla 1: derivados de estireno, en la Tabla 2: derivados de (met)acrilato y acrilamida y en la Tabla 3: otros derivados polimerizable.



ES 2 335 358 T3

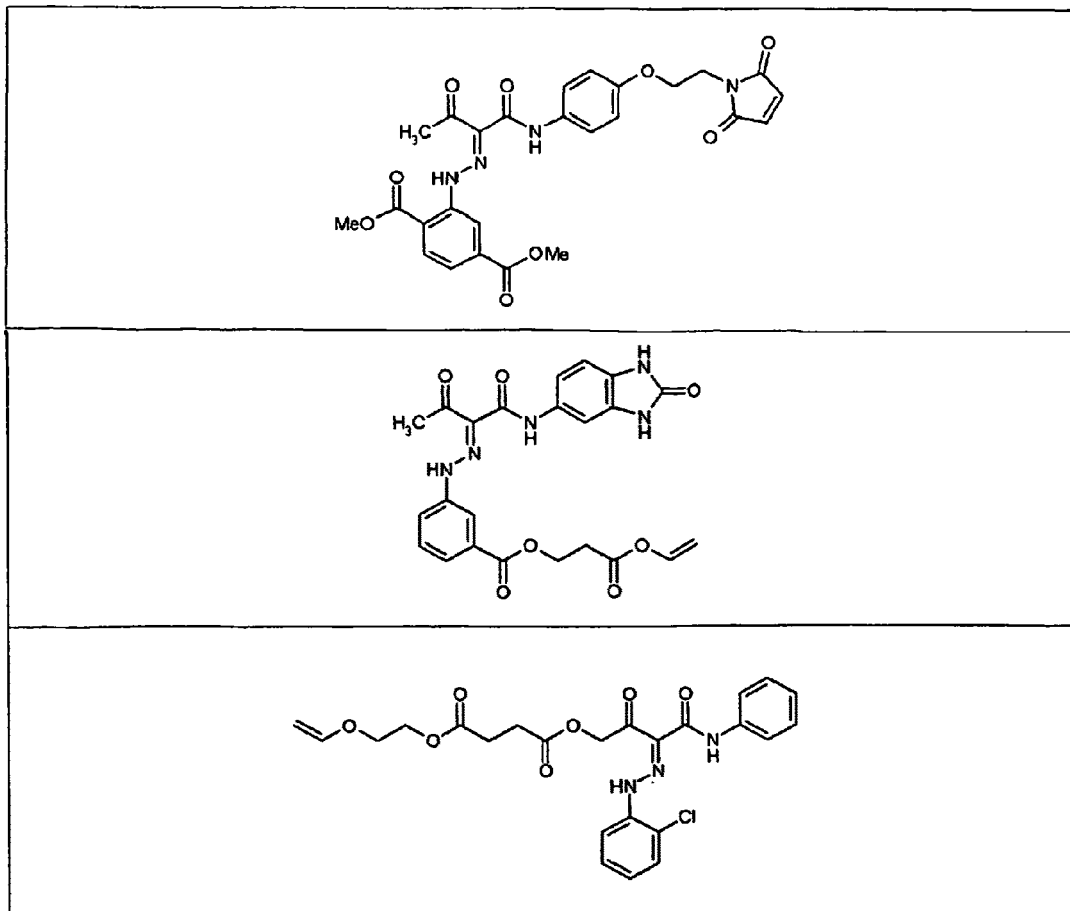
TABLE 2

<p>5</p> <p>10</p> 	
<p>15</p> <p>20</p> <p>25</p> 	
<p>30</p> <p>35</p> <p>40</p> 	
<p>45</p> <p>50</p> 	
<p>55</p> <p>60</p> 	

# ES 2 335 358 T3

TABLA 3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35



## 40 *Tinta pigmentada para chorro de tinta*

La tinta pigmentada para chorro de tinta contiene al menos tres componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante polimérico y (iii) un medio de dispersión.

45 La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener además al menos un surfactante.

La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener además al menos un biocida.

50 La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener además al menos un humectante y/o penetrante.

La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener además al menos un ajustador del pH.

55 La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener al menos un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla, debido a su capacidad para enlentecer la velocidad de evaporación de la tinta.

La viscosidad de la tinta pigmentada para chorro de tinta es preferiblemente inferior a 100 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30 mPa.s y más preferiblemente inferior a 15 mPa.s, a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de entre 20 y  $110^\circ\text{C}$ .

60 La tinta pigmentada para chorro de tinta según la presente invención es preferiblemente una tinta pigmentada para chorro de tinta acuosa, basada en solvente o basada en aceite.

65 La tinta pigmentada para chorro de tinta puede ser curable y puede contener monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que posean diferentes grados de funcionalidad. Se puede usar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros mono-, di- y/o trifuncionales y/o de funcionalidad superior. El iniciador inicia típicamente la reacción de polimerización. Se puede incluir un catalizador, denominado iniciador, para iniciar la reacción de polimerización en la tinta pigmentada curable para chorro de tinta. El iniciador puede ser un ini-

## ES 2 335 358 T3

ciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para la formación del polímero. El fotoiniciador adecuado para uso en el fluido curable puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

5

### *Pigmentos de color*

El pigmento de color exhibe una similitud estructural con el grupo cromóforo del monómero según la presente invención, pero es preferiblemente de menor tamaño. El grupo cromóforo tiene preferiblemente un peso molecular menor del 95%, preferiblemente menor del 90%, preferiblemente menor del 85%, más preferiblemente menor del 75% y más preferiblemente menor del 65% con respecto al peso molecular del pigmento de color.

El pigmento de color puede ser seleccionado entre los descritos por HERBST Willy y col., Industrial Organic Pigments, Production Properties Applications. 3ª edición, Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769.

Son pigmentos preferidos particulares los Pigmentos I.C. Amarillo 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 113, 121, 124, 152, 170, 171, 172, 174 y 188.

Son pigmentos preferidos particulares los Pigmentos I.C. Amarillo 1, 2, 3, 5, 6, 49, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130 y 213.

Son pigmentos preferidos particulares los Pigmentos I.C. Amarillo 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

Son pigmentos preferidos particulares los Pigmentos I.C. Naranja 1, 36, 60, 62 y 72.

Las partículas de pigmento de la tinta pigmentada para chorro de tinta deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir el libre flujo de la tinta a través del dispositivo de impresión de chorro de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. Es también deseable utilizar pequeñas partículas para una máxima fuerza de color y para enlentecer la sedimentación.

El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta pigmentada para chorro de tinta debe ser de entre 0,005 y 15  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, el tamaño medio de partícula del pigmento es de entre 0,005 y 5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,005 y 1  $\mu\text{m}$ , de un modo particularmente preferible de entre 0,005 y 0,3  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de entre 0,040 y 0,150  $\mu\text{m}$ . Se pueden usar tamaños mayores de partícula del pigmento en la medida en que se consigan los objetivos de la presente invención.

Se usa el pigmento en la tinta pigmentada para chorro de tinta en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, en base al peso total de la tinta pigmentada para chorro de tinta.

40

### *Dispersantes poliméricos*

El dispersante polimérico para la tinta pigmentada de chorro de tinta tiene un esqueleto polimérico consistente en uno o más monómeros según la presente invención. Las otras especies monoméricas que constituyen el esqueleto polimérico del dispersante polimérico son necesarias para la compatibilidad entre el dispersante polimérico y el medio de dispersión. No es necesario que el resto del esqueleto polimérico tenga afinidad por el pigmento. Por ejemplo, el resto del esqueleto polimérico de un dispersante para tintas acuosas de chorro de tinta puede ser un homopolímero de monómeros de ácido acrílico. Un homopolímero es generalmente incapaz de dispersar pigmentos, pero la presencia de una o más unidades monoméricas con un grupo cromóforo que exhibe similitud con el pigmento asegura una afinidad adecuada entre el dispersante polimérico y la superficie del pigmento.

El esqueleto polimérico puede ser también un copolímero estadístico, un copolímero de bloques, un copolímero de injerto, un polímero en forma de peine o un copolímero alternante. También es adecuado como esqueleto polimérico un copolímero en gradiente, como describen MATYJASZEWSKI, K. y col., Atom Transfer Radical Polymerization Chem. Reviews 2001. vol. 101, pp. 2921-2990. A veces, puede resultar útil incluir una serie de monómeros con alta afinidad por la superficie del pigmento, para mejorar determinadas propiedades de las tintas, v.g., la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, el esqueleto polimérico de un dispersante para tintas acuosas de chorro de tinta puede contener monómeros hidrofóbicos para aumentar la afinidad del dispersante polimérico por la superficie del pigmento. Sin embargo, al aumentar esta afinidad por la superficie del pigmento, hay que tener cuidado de que sobresalga suficiente esqueleto polimérico como para que las partículas de pigmento resulten compatibles con el medio de dispersión.

Preferiblemente a lo sumo un 45%, y preferiblemente a lo sumo un 30%, de las unidades monoméricas del esqueleto polimérico del dispersante polimérico usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta según la presente invención tienen un grupo cromóforo.

65

## ES 2 335 358 T3

En los copolímeros de injerto, se ha visto que el uso de cadenas injertadas de metoxipolietilenglicol (MPEG) es muy ventajoso en tintas acuosas para chorro de tinta. Para tintas de chorro de tinta basadas en solvente, se vio que el uso de cadenas injertadas de poliéster era muy ventajoso: Un macromonómero de MPEG preferido es BISOMER™ MPEG 350MA (metacrilato de metoxipolietilenglicol), de LAPORTE INDUSTRIES LTD.

5 Las cadenas injertadas preferidas de poliéster en tintas no acuosas para chorro de tinta derivan de  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o  $\epsilon$ -caprolactona substituida con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Las cadenas injertadas pueden ser introducidas en el dispersante polimérico por copulación CDI de una cadena de poliéster-OH con un grupo ácido carboxílico, por ejemplo un monómero de ácido acrílico, en el esqueleto polimérico del dispersante. Sin embargo, se observó que la  
10 injertación por polimerización de radicales libres, donde se usó la cadena de poliéster ya copulada al grupo ácido carboxílico de un monómero de ácido acrílico como macromonómero, no sólo daba como resultado una mejor calidad y estabilidad de dispersión de las tintas para chorro de tinta, sino que también se obtenían mediante una síntesis de dispersante polimérico más reproducible que requería menos purificación.

15 Para tintas curables por radiación donde el medio de dispersión está constituido por, o consiste en, monómeros y/u oligómeros, son adecuados muchos (co)polímeros que tienen una buena solubilidad en el medio de dispersión para el esqueleto polimérico del dispersante polimérico.

20 El esqueleto polimérico consiste preferiblemente en no más de 2 ó 3 especies monoméricas. Estas especies monoméricas pueden ser cualquier monómero y/u oligómero de los que se encuentran en el Polymer Handbook, Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP y col., Wiley-Interscience, 1999.

Como ejemplos adecuados de monómeros, se incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acrilóiloxibenzoico y ácido metacrilóiloxibenzoico (o sus sales); anhídrido maleico; alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butyl(met)acrilato, terc-butyl(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 (v.g. oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, substituidos 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 (incluyendo N-mono- y N,N-disubstituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida; maleimidias 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.  
35

El dispersante polimérico usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta según la presente invención tiene preferiblemente un esqueleto polimérico con un grado de polimerización GP de entre 5 y 1.000, más preferiblemente de entre 10 y 500 y más preferiblemente de entre 10 y 100.  
40

El dispersante polimérico usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

45 El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,75 y más preferiblemente menor de 1,5.

El dispersante polimérico es usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta en una cantidad del 5 al 600% en peso, preferiblemente del 10 al 100% en peso, en base al peso del pigmento.

### 50 *Síntesis*

El dispersante polimérico usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta es preparado por copolimerización con el monómero según la presente invención.  
55

El procedimiento de polimerización puede ser una polimerización por condensación, en donde el crecimiento de la cadena va acompañado de eliminación de pequeñas moléculas tales como agua o metanol, o una polimerización por adición, en donde el polímero se forma sin pérdida de otros materiales. Se puede llevar a cabo la polimerización de los monómeros según cualquier método convencional, tal como polimerización en masa y polimerización semicontinua.  
60

La síntesis es preferiblemente realizada por una técnica de polimerización de radicales controlada (PRC). Como técnicas de polimerización adecuadas, se incluyen la PRTA (polimerización de radicales por transferencia atómica), la TAFR (polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible), el MADIX (procedimiento de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo en transferencia), la transferencia de cadena catalítica (v.g., usando complejos de cobalto), la PTG (polimerización por transferencia de grupos) o las polimerizaciones mediadas por nitróxido (v.g., TEMPO).  
65

## ES 2 335 358 T3

Se vio que los dispersantes poliméricos preparados por copolimerización de monómeros del esqueleto polimérico y monómeros que contenían un grupo cromóforo tenían propiedades superiores en comparación con dispersantes poliméricos preparados por modificación de un (co)polímero con un cromóforo que tiene un grupo reactivo. El método de polimerización que utiliza monómeros que contienen un grupo cromóforo ofrece la ventaja de un diseño bien controlado de dispersantes poliméricos para una amplia variedad de medios de dispersión. Debido a su baja solubilidad, un monómero que contiene el pigmento de color completo como grupo cromóforo plantea problemas tanto en la síntesis de los dispersantes poliméricos como en la adecuación del dispersante polimérico a una amplia variedad de medios de dispersión y pigmentos.

### Medios de dispersión

El medio de dispersión usado en la tinta pigmentada para chorro de tinta es un líquido. El medio de dispersión puede consistir en agua y/o solvente(s) orgánico(s).

Si la tinta pigmentada para chorro de tinta es una tinta pigmentada para chorro de tinta curable, se substituyen el agua y/o el/los solvente(s) orgánico(s) por uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. A veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un solvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido en solvente orgánico debe ser inferior al 20% en peso en base al peso total de la tinta pigmentada para chorro de tinta.

Como solventes orgánicos adecuados, se incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves y ésteres de ácidos grasos superiores. Como alcoholes adecuados, se incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Como hidrocarburos aromáticos adecuados, se incluyen tolueno y xileno. Como cetonas adecuadas, se incluyen metiletacetona, metilisobutacetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También se pueden usar glicol, éteres de glicol, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

Se pueden encontrar monómeros y oligómeros adecuados en Polymer Handbook, Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP y col., Wiley-Interscience, 1999.

Como ejemplos adecuados de monómeros para tintas pigmentadas para chorro de tinta curables, se incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (o sus sales); anhídrido maleico; alquil (met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como el metil(met)acrilato, el n-butil(met)acrilato, el terc-butil(met)acrilato, el ciclohexil(met)acrilato y el 2-etil-hexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales como el bencil(met)acrilato y el fenil(met)acrilato; hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (v.g., oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno o substituidos 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 (incluyendo N-mono- y N,N-disubstituidas) 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.

Se puede usar también una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y se puede usar una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- y trifuncionales y de funcionalidad superior.

En otra realización, el monómero según la presente invención es parte del medio de dispersión.

Para tintas de chorro de tinta basadas en aceite, el medio de dispersión puede ser cualquier aceite adecuado, incluyendo aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales y derivados y mezclas de éstos. Los aceites parafínicos pueden ser tipos de parafina normales (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e isoalcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina.

### Surfactantes

La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener al menos un surfactante. El/los surfactante(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y es/son normalmente añadido(s) en una cantidad total inferior al 20% en peso en base al peso total de la tinta pigmentada para chorro de tinta, y particularmente en un total de menos del 10% en peso en base al peso total de la tinta pigmentada para chorro de tinta.

## ES 2 335 358 T3

Como surfactantes para la tinta pigmentada de chorro de tinta, se incluyen sales de ácidos grasos, sales de ésteres de un alcohol superior, sales de alquilbencenosulfonatos, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio y dioctilsulfosuccinato de sodio), 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 alcohol polihídrico y ácido graso y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de éstos (por ejemplo, polioxietilén nonilfenil éter y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

### 10 *Biocidas*

Como biocidas adecuados para la tinta pigmentada de chorro de tinta de la presente invención, se incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotión-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sus sales.

15 Son biocidas preferidos Bronidox™, de HENKEL, y Proxel™ GXL, de AVECIA.

Se añade un biocida preferiblemente en una cantidad de un 0,001 a un 3% en peso, más preferiblemente de un 0,01 a un 1,00% en peso, en base cada uno al peso total de la tinta pigmentada para chorro de tinta.

### 20 *Ajustadores del pH*

La tinta pigmentada para chorro de tinta puede contener al menos un ajustador del pH. Como ajustadores adecuados del pH, se incluyen NaOH, KOH,  $\text{NET}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Son ajustadores preferidos del pH NaOH y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 30 *Humectantes/penetrantes*

Como humectantes adecuados, se incluyen triacetina; N-metil-2-pirrolidona; glicerol; urea, tiourea, etilenurea, alquilurea, alquiltiourea, dialquilurea y dialquiltiourea; dioles, incluyendo etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles y hexanodioles; glicoles, incluyendo propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol y tetraetilenglicol; y mezclas y derivados de los mismos. Son humectantes preferidos el éter monobutílico de trietilenglicol, el glicerol y el 1,2-hexanodiol. El humectante es preferiblemente añadido a la formulación de tinta para chorro de tinta en una cantidad del 0,1 al 40% en peso de la formulación, más preferiblemente del 0,1 al 10% en peso de la formulación y más preferiblemente de aproximadamente el 4,0 al 6,0% en peso.

### 40 *Preparación de tintas pigmentadas para chorro de tinta*

La tinta pigmentada para chorro de tinta puede ser preparada precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

Los aparatos de mezcla pueden incluir una amasadora a presión, una amasadora abierta, una mezcladora planetaria, un disolvidor y una Mezcladora Universal Dalton. Son aparatos adecuados de molienda y dispersión un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersor de alta velocidad, rodillos dobles, un molino de esferas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones pueden ser también preparadas usando energía ultrasónica.

Se pueden usar muchos tipos diferentes de materiales como medios de molienda, tales como vidrios, cerámica, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de trituración puede consistir en partículas, preferiblemente de forma substancialmente esférica, v.g., perlas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizadas con itrio.

En el procedimiento de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso es llevado a cabo con enfriamiento para evitar la acumulación de calor, y para tintas de chorro de tinta curables por radiación en la medida de lo posible bajo condiciones luminosas en las que se ha excluido substancialmente la radiación actínica.

La tinta para chorro de tinta puede contener más de un pigmento; la tinta para chorro de tinta puede ser preparada usando dispersiones separadas para cada pigmento, o alternativamente se pueden mezclar y moler simultáneamente varios pigmentos al preparar la dispersión.

65 El procedimiento de dispersión puede ser llevado a cabo en modo continuo, de lotes o de semilotes.

Las cantidades y proporciones de ingredientes preferidas de la trituración en molino variarán ampliamente dependiendo de los materiales específicos y de las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de molienda

## ES 2 335 358 T3

incluyen la trituración del molino y el medio de molienda. La trituración del molino incluye pigmento, dispersante polimérico y un soporte líquido, tal como el agua. Para tintas de chorro de tinta, el pigmento está normalmente presente en la trituración del molino en un 1 a un 50% en peso, excluyendo el medio de molienda. La razón de peso de pigmento a dispersante polimérico es de 20:1 a 1:2.

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

10 Tras completarse la molienda, se separa el medio de molienda del producto particulado molido (ya sea en forma seca o de dispersión líquida) usando técnicas de separación convencionales, tales como la filtración, el tamizado a través de un tamiz de malla y similares. Con frecuencia, el tamiz está construido en el molino, v.g., para un molino de esferas. Se separa preferiblemente el concentrado de pigmento molido del medio de molienda por filtración.

15 En general, es deseable producir las tintas de chorro de tinta en forma de un triturado de molienda concentrado, que se diluye a continuación a la concentración apropiada para uso en el sistema de impresión por chorro de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada por el equipo. Mediante dilución, se ajusta la tinta de chorro de tinta a la viscosidad, tensión superficial, color, matiz, densidad de saturación y cubrimiento de  
20 área de impresión deseados para la aplicación particular.

### *Factor de separación espectral*

25 Se vio que el factor de separación espectral FSE era una excelente medida para caracterizar una tinta pigmentada para chorro de tinta, ya que toma en consideración propiedades relacionadas con la absorción de la luz (v.g., longitud de onda de máxima absorbancia  $\lambda_{\text{máx}}$ , forma del espectro de absorción y valor de absorbancia a  $\lambda_{\text{máx}}$ ), así como propiedades relacionadas con la calidad y la estabilidad de la dispersión.

30 Una medición de la absorbancia a una mayor longitud de onda da una indicación de la forma del espectro de absorción. Se puede evaluar la calidad de la dispersión en base al fenómeno de la dispersión de la luz inducida por partículas sólidas en soluciones. Cuando se mide en transmisión, se puede detectar la dispersión de la luz en tintas de pigmento como una mayor absorbancia a longitudes de onda superiores al pico de absorbancia del pigmento real. Se  
35 puede evaluar la estabilidad de la dispersión comparando el FSE antes y después de un tratamiento térmico de, v.g., una semana a 80°C.

Se calcula el factor de separación espectral FSE de la tinta usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o una imagen producida por chorro sobre un sustrato y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una mayor longitud de onda de referencia  $\lambda_{\text{ref}}$ . Se calcula el factor de separación espectral como la razón de la  
40 absorbancia máxima  $A_{\text{máx}}$  con respecto a la absorbancia  $A_{\text{ref}}$  a una longitud de onda de referencia.

$$45 \quad \text{FSE} = \frac{A_{\text{máx}}}{A_{\text{ref}}}$$

50 El FSE es una excelente herramienta para diseñar conjuntos de tinta para chorro de tinta con una gran gama de color. Con frecuencia, se comercializan ahora conjuntos de tinta para chorro de tinta donde las diferentes tintas no guardan suficiente correspondencia entre sí. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no da una absorción completa en todo el espectro visible, v.g., existen “huecos” entre los espectros de absorción de los colorantes. Otro  
55 problema es que una tinta podría estar absorbiendo en el rango de otra tinta. La gama de colores resultante de estos conjuntos de tinta para chorro de tinta es baja o mediocre.

### **Ejemplos**

#### 60 *Materiales*

Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos eran de fácil adquisición a partir de fuentes estándar, tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica), a menos que se indique en contrario.

65 El agua utilizada era agua desionizada.

SMA 1000P es un copolímero alternante de estireno y anhídrido maleico de ATOFINA.

## ES 2 335 358 T3

Se obtuvo VERSICOL E5 de ALLIED COLLOIDS MANUFACTURING CO LTD como una solución al 25% por ciento de pAA en agua. Se liofilizó esta solución para obtener el polvo seco de ácido poliacrílico, que fue usado a continuación para las reacciones de modificación.

- 5 Raney Nickel™ es un catalizador de DEGUSSA.
- WAKO V-601 es 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- 10 MSTY o dímero de alfa-metilestireno es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, de Goi Chemical Co., Ltd.
- AA es ácido acrílico, de ACROS.
- MAA es ácido metacrílico, de ACROS.
- 15 BA es acrilato de butilo, de ACROS.
- EHA es acrilato de 2-etilhexilo, de ACROS.
- STY es estireno, de ACROS.
- 20 Proxel™ Ultra 5, de AVECIA.
- Glicerol, de ACROS.
- 25 1,2-Propanodiol, de CALDIC CHEMIE NV.
- Surfynol™ 104H, de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.
- 30 PY12 es la abreviatura para el Pigmento I.C. Amarillo 12, para el cual se usó Permanent™ Yellow DHG, de CLARIANT.
- PY13 es la abreviatura para el Pigmento I.C. Amarillo 13, para el cual se usó Irgalite™ Yellow BAW, de CIBA.
- 35 PY14 es la abreviatura para el Pigmento I.C. Amarillo 14, para el cual se usó Sunbrite Yellow 14/274-2168, de SUN CHEMICAL.
- PY17 es la abreviatura para el Pigmento I.C. Amarillo 17, para el cual se usó Graphotol™ Yellow GG, de CLARIANT.
- 40 La estructura química de los pigmentos de color usados está indicada en la Tabla 4.

TABLA 4

45 50 55	<p>PY17</p>
60 65	<p>PY74</p>

## ES 2 335 358 T3

### Métodos de medición

#### 1. Medición del FSE

5 Se calculó el factor de separación espectral FSE de la tinta 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 elección de esta longitud de onda de referencia depende del/de los pigmento(s) usado(s):

10 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima  $A_{\text{máx}}$  entre 400 y 500 nm, entonces la absorbancia  $A_{\text{ref}}$  debe ser determinada a una longitud de onda de referencia de 600 nm;

• si la tinta de color tiene una absorbancia máxima  $A_{\text{máx}}$  entre 500 y 600 nm, entonces la absorbancia  $A_{\text{ref}}$  debe ser determinada a una longitud de onda de referencia de 650 nm;

15 • si la tinta de color tiene una absorbancia máxima  $A_{\text{máx}}$  entre 600 y 700 nm, entonces la absorbancia  $A_{\text{ref}}$  debe ser determinada a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

20 Se determinó la absorbancia en transmisión con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. Se diluyó la tinta para tener una concentración de pigmento del 0,002%. En el caso de una tinta magenta, se diluyó la tinta para tener 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 de transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 5. Se usaron células de cuarzo con una longitud de recorrido de 10 mm y se eligió agua como blanco.

25

TABLA 5

30	Modo	Absorbancia
	Rango de longitud de onda	240-900 nm
	Anchura de ranura	2,0 nm
35	Intervalo de barrido	1,0 nm
	Velocidad de barrido	Rápida (1.165 nm/min.)
40	Detector	Fotomultiplicador (UV-VIS)

40

Las tintas pigmentadas para chorro de tinta eficientes que exhiben un estrecho espectro de absorción y una elevada absorbancia máxima tienen un valor para el FSE de al menos 30.

45

#### 2. Estabilidad de la dispersión

Se evaluó la estabilidad de la dispersión comparando el FSE antes y después de un tratamiento térmico de una semana a 80°C. Las tintas pigmentadas para chorro de tinta que exhiben una buena estabilidad de dispersión tienen un FSE después del tratamiento térmico aún mayor de 30.

50

#### 3. Análisis polimérico

55 A menos que se indique en contrario, todos los polímeros fueron caracterizados con cromatografía de permeación por gel (GPC) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) usando los siguientes métodos. Se analizaron copolímeros aleatorios o de bloques con RMN disolviéndolos en un solvente deuterizado. Para la  $^1\text{H}$ -RMN, se disolvieron  $\pm 20$  mg de polímero en 0,8 mL de  $\text{CDCl}_3$  o DMSO-d6 o acetonitrilo-d3 o  $\text{D}_2\text{O}$  (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un instrumento Varian Inova de 400 MHz equipado con una sonda ID. Para la  $^{13}\text{C}$ -RMN, se disolvieron  $\pm 200$  mg de polímero en 0,8 mL de  $\text{CDCl}_3$  o DMSO-d6 o acetonitrilo-d3 o  $\text{D}_2\text{O}$  (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un Varian Gemini2000 de 300 MHz equipado con una sonda SW.

60

Se determinaron los valores de  $M_n$ ,  $M_p$  y polidispersidad (PD) usando cromatografía de permeación por gel. Para polímeros solubles en solventes orgánicos, se usaron columnas B mezcladas con PL (Polymer Laboratories Ltd.) con THF+ácido acético al 5% como fase móvil usando poliestireno con pesos moleculares conocidos como patrones de calibración. Se disolvieron estos polímeros en la fase móvil a una concentración de 1 mg/mL. Para polímeros solubles en agua, se usaron combinaciones de columnas PL Aquagel OH-60, OH-50, OH-40 y/o OH-30 (Polymer Laboratories Ltd.) dependiendo de la región de peso molecular de los polímeros investigados. Como fase móvil, se

65

## ES 2 335 358 T3

usaron mezclas de agua/metanol ajustadas a pH 9,2 con, v.g., hidrógeno fosfato disódico, con o sin adición de sales neutras, v.g., nitrato de sodio. Como patrones de calibración, se usaron ácidos poliacrílicos con pesos moleculares conocidos. Se disolvieron los polímeros en agua o en agua alcalinizada con hidróxido de amonio a una concentración de 1 mg/mL. Se usó la detección del índice de refracción.

Se da ahora un ejemplo para ilustrar el cálculo de la composición media de un copolímero aleatorio (= estadístico) P(MAA-c-EHA). El  $M_n$  del copolímero fue determinado con GPC como de 5.000. El porcentaje molar de cada tipo de monómero por RMN fue determinado como de: un 45% molar de MAA y un 55% molar de EHA.

### Cálculo

$$(0,45 \times M_{\text{MAA}}) + (0,55 \times M_{\text{EHA}}) = 140,09$$

$$5.000/140,09 = \text{número total de unidades monoméricas de la cadena polimérica media} = 36$$

$$\begin{aligned} \text{Número medio de unidades de MAA} &= 0,45 \times (5.000/140,09) = \\ &= 16 \text{ unidades} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Número medio de unidades de EHA} &= 0,55 \times (5.000/140,09) = \\ &= 20 \text{ unidades} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la composición media es P(MAA<sub>16</sub>-c-EHA<sub>20</sub>).

### 4. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de las partículas de pigmento en la tinta pigmentada para chorro de tinta fue determinado por espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser de HeNe de 4mW sobre una muestra diluida de la tinta pigmentada para chorro de tinta. El analizador de tamaño de partícula utilizado fue un Malvern™ nano-S de Goffin-Meyvis.

Se preparó la muestra por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 mL de agua y se mezcló hasta obtener una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas consistentes en 6 operaciones de 20 segundos. Para unas buenas características de chorro de tinta (características de chorro y calidad de impresión), el tamaño de partícula medio de las partículas dispersas es preferiblemente inferior a 150 nm.

### 5. Cálculo del % de PM

Se calcula el % de PM como la razón del peso molecular del grupo cromóforo con respecto al peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra que se pueden dispersar diferentes pigmentos para tintas de chorro de tinta usando el mismo dispersante polimérico preparado con un monómero según la presente invención que tiene un grupo cromóforo más pequeño con una similitud estructural con el pigmento. El esqueleto polimérico del dispersante es un homopolímero, que se sabe tiene una pobre capacidad de dispersión.

### Dispersantes poliméricos DISP-1 y DISP-2

Se hizo una comparación con un homopolímero y un homopolímero modificado con un cromóforo.

Se usó VERSICOL E5, un homopolímero de ácido acrílico, como dispersante polimérico DISP-1. Se preparó el dispersante polimérico DISP-2 modificando VERSICOL E5 por esterificación con el cromóforo MC-2.

## ES 2 335 358 T3

### Cromóforo MC-2

Se realizó la formación del cromóforo MC-2 por diazotización del compuesto MC-1D y posterior copulación con el compuesto MC-2B.

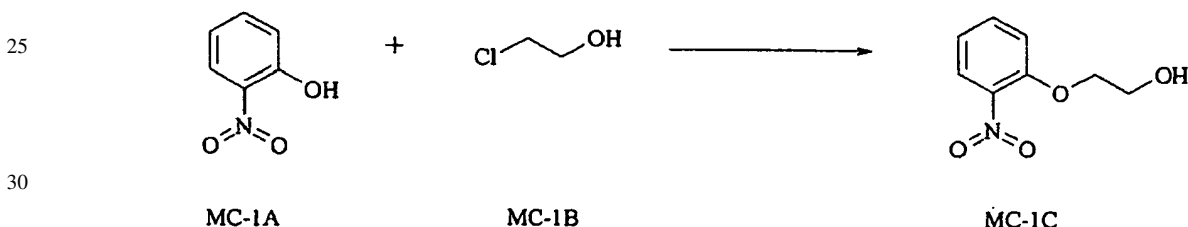
5

### Preparación del compuesto MC-1C

El recipiente usado para realizar esta reacción era un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un embudo de goteo. A una solución de 13,9 g (0,1 mol) de 2-nitrofenol (compuesto MC-1A) en 100 mL de dimetilformamida, se le añadieron 31,8 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 150-160°C y se añadieron gota a gota 16,1 g (0,2 mol) de 2-cloroetanol (compuesto MC-1B). Tras la adición del 2-cloroetanol, se mantuvo la temperatura a una temperatura de entre 150 y 160°C durante aproximadamente 7 horas. Se enfrió la carga mientras se agitaba y se filtraron las sales inorgánicas formadas. Se concentró el filtrado por evaporación a una temperatura de 40°C hasta formarse una mezcla de color rojo de aceite y sólido. Se disolvió entonces el aceite en cloruro de metileno y se filtraron las sales inorgánicas. Se evaporó el filtrado por segunda vez y se purificó el aceite amarillo formado por cromatografía preparatoria en columna. El rendimiento del compuesto MC-1C fue del 79%.

20

### Esquema sintético del compuesto MC-1C



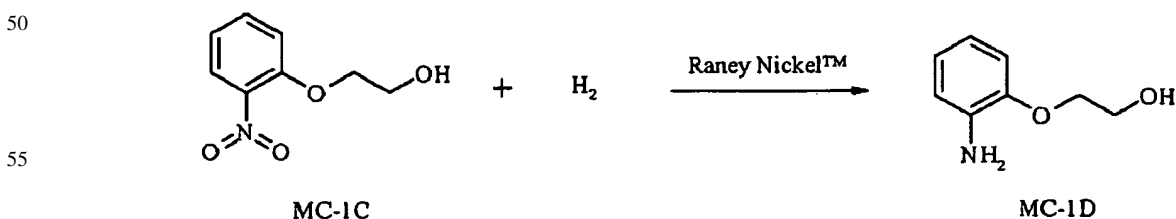
### Preparación del compuesto MC-1D

Se preparó el compuesto MC-1D por reducción catalítica del compuesto MC-1C con hidrógeno.

Se llenó un reactor con 18,3 g (0,1 mol) del compuesto MC-1C en 100 mL de etanol y se añadió 1 mL de suspensión de Raney Nickel™. Se ajustó el volumen de la mezcla a 150 mL con etanol y se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 35°C bajo una presión inicial de H<sub>2</sub> de 60 bares. Agitando el reactor, se inició la reacción exotérmica y la temperatura aumentó a aproximadamente 60°C. Tras la reducción, se mezcló la carga durante 1 hora y se eliminó el Raney Nickel™ por filtración. Se evaporó el filtrado a una temperatura de 50°C hasta aparecer el producto cristalino blanco deseado MC-1D. El rendimiento del compuesto MC-1D fue del 95%.

45

### Esquema sintético del compuesto MC-1D



### Preparación del cromóforo MC-2

Se añadieron 29,98 mL (0,36 mol) de ácido clorhídrico concentrado a una suspensión de 15,3 g (0,1 mol) de compuesto MC-1D en 300 mL de agua. Se enfrió esta mezcla a una temperatura de aproximadamente 0-5°C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio. Se mantuvo la sal de diazonio a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito 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 20,7 g (0,1 mol) de MC-2B de ACROS en una mezcla de 500 mL de metanol y 10,0 mL (0,1 mol) de solución al 29%

65

## ES 2 335 358 T3

de hidróxido de sodio. Se añadió esta solución gota a gota a la solución de sal de diazonio y se formó inmediatamente una suspensión amarilla. Se mantuvo la temperatura a entre 0 y 5°C durante aproximadamente 3 horas y se filtró el producto amarillo MC-2 y se lavó con metanol. El rendimiento del cromóforo MC-2 fue del 92%.

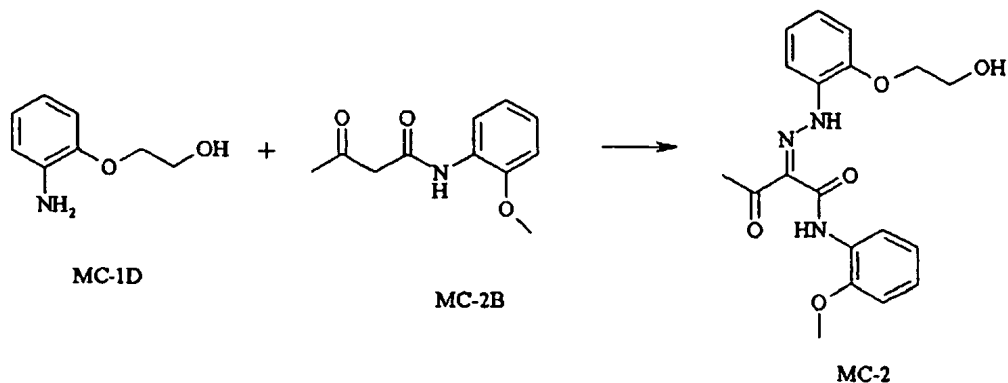
5

### Esquema sintético del cromóforo MC-2

10

15

20



### 25 Síntesis del dispersante polimérico DISP-2

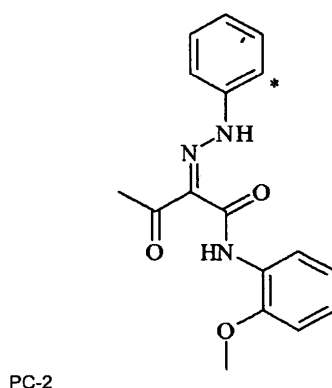
Se preparó el dispersante polimérico DISP-2 modificando DISP-1 (VERSCOL E5) con el cromóforo MC-2. Se unió el grupo cromóforo PC-2 pendiente resultante por C\* al esqueleto polimérico a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.

30

35

40

45



Se llevó a cabo la reacción en un matraz de fondo redondo y de tres bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un contador de burbujas en la parte superior. Se introdujeron 4 g del homopolímero de ácido poliacrílico (VERSCOL E5 en forma de polvo) en el matraz y se disolvieron en 40 mL de dimetilacetamida (DMA) anhidra. Se hizo circular un ligero flujo de nitrógeno a través del matraz. Después de disolverse el VERSCOL E5, se añadieron 4,48 g de 1,1'-carbonyldiimidazol (CDI) y se observó desprendimiento de CO<sub>2</sub>. Se volvió a agitar la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadieron 4,10 g del cromóforo MC-2 en combinación con 169 mg del catalizador dimetilaminopiridina (DMAP). Se agitó la mezcla heterogénea y se calentó a 80°C durante 20 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se trató por adición lenta de 10 mL de una solución al 2% v/v de ácido acético/agua. Se alcalinizó la mezcla heterogénea obtenida a pH 10 con NaOH y se filtró para eliminar el resto de precipitados. Se dializó la solución en agua (Membrana de Diálisis de Celulosa Regenerada con un corte de PM de 1.000 Dalton - SPECTRA/POR™ 6) durante dos días y se filtraron de nuevo los precipitados que aparecieron. Se liofilizó la solución obtenida para obtener un polvo amarillo esponjoso. El rendimiento de DISP-2 fue de 4,8 g.

60

Resultados analíticos de DISP-2: GPC: Mn = 1.208; Mp = 4.960; PD= 4,11 (GPC acuosa; calibrada frente a patrones de PAA).

65

El grado de sustitución fue determinado por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN y se expresó como el porcentaje de unidades monoméricas de AA. El grado de sustitución de DISP-2 con el cromóforo MC-2 fue del 13% molar.

## ES 2 335 358 T3

### Dispersantes poliméricos DISP-3 a DISP-6

Se prepararon los dispersantes poliméricos DISP-3 a DISP-6 por copolimerización de un monómero MONC-1 que ya contenía el mismo grupo cromóforo PC-2.

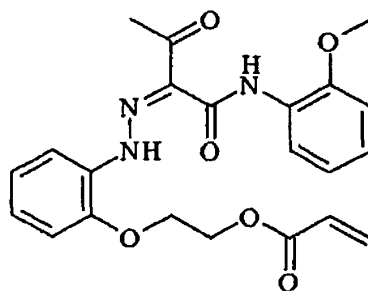
5

### Síntesis del monómero MONC-1

10

15

20



MONC-1

25

30

Se enfrió acetato de etilo (480 ml) hasta 0°C. Se añadieron ácido acrílico (19,0 g, 0,264 mol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,2 g, 0,00088 mol). Se añadió trietilamina (26,7 g, 0,264 mol) gota a gota mientras se mantenía la temperatura a entre -5°C y 0°C. Finalmente, se añadió cloruro de bencenosulfonilo (22,3 g, 0,126 mol) gota a gota. Precipitó clorhidrato de trietilamina. Se dejó agitar a la mezcla de reacción durante 1 hora a 0°C, lo que dio lugar a la formación del anhídrido simétrico. Se añadieron a esta mezcla N-hidroxisuccinimida (0,7 g, 0,006 mol) y MC-2 (22,3 g, 0,06 mol) a 5°C. Se sometió la mezcla de reacción a reflujo (78°C) durante aproximadamente 17 horas. Se diluyó la mezcla de reacción con EtOAc (100 ml) y se extrajo con agua destilada (400 ml). Se separó la capa orgánica y se extrajo de nuevo con una mezcla de una solución acuosa de ácido clorhídrico y agua destilada (1/5). Finalmente, se lavó la capa orgánica con agua y se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Tras la evaporación del solvente, se suspendió el residuo en agua destilada y se agitó durante 45 minutos. La filtración dio un sólido amarillo.

35

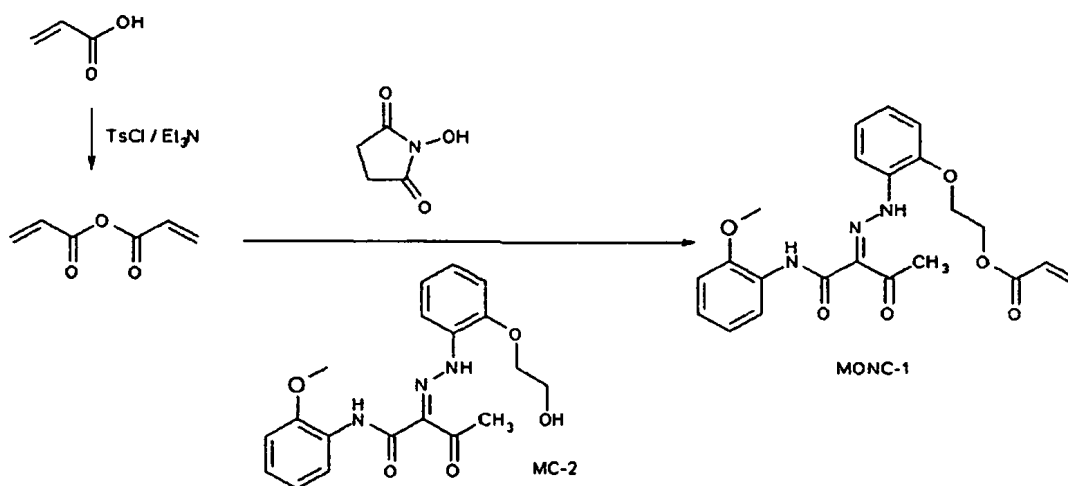
### Esquema sintético de MONC-1

40

45

50

55



60

### Síntesis del dispersante polimérico DISP-3

Se preparó el dispersante polimérico DISP-3 por copolimerización del monómero MONC-1 con monómeros AA en una razón molar 90/10 de AA/MONC-1.

65

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y de tres bocas de 250 mL equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 6,04 g del monómero AA, 3,96 g del monómero MONC-1, 0,43 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,44 g del agente de transferencia MSTY en 89,13 g

## ES 2 335 358 T3

de dioxano. El % en peso total de concentración de los monómeros era de 10. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 1.000 mL de agua (acidificada con HCl) y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 8,4 g de polvo amarillo de DISP-3. (Rendimiento=77,2%).

Resultados analíticos de DISP-3: GPC: Mn = 2.745; Mp = 5.478; PD= 2,00 (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/MONC-1 era 90/10. Como media, DISP-3 contenía 23,01 unidades monoméricas de AA y 2,55 unidades monoméricas de MONC-1.

### *Síntesis del dispersante polimérico DISP-4*

Se preparó el dispersante polimérico DISP-4 por copolimerización del monómero MONC-1 con monómeros de AA en una razón molar 81/19 de AA/MONC-1.

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 250 mL equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 4,04 g del monómero AA, 5,96 g del monómero MONC, 0,32 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,33 g del agente de transferencia MSTY en 89, 35 g de dioxano. El % en peso total de concentración de los monómeros era de 10. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujeando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 1.000 mL de agua (acidificada con HCl) y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 7,5 g de polvo amarillo de DISP-4. (Rendimiento=70,4%).

Resultados analíticos de DISP-4: GPC: Mn = 1.845; Mp = 3.187; PD= 1,73 (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/MONC-1 era 81/19. Como media, DISP-4 contenía 10,73 unidades monoméricas de AA y 2,51 unidades monoméricas de MONC-1.

### *Síntesis del dispersante polimérico DISP-5*

Se preparó el dispersante polimérico DISP-5 por copolimerización del monómero MONC-1 con monómeros de AA en una razón molar 71/29 de AA/MONC-1.

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 100 mL equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,42 g del monómero AA, 3,58 g del monómero MONC-1, 0,21 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,22 g del agente de transferencia MSTY en 44, 57 g de dioxano. El % en peso total de concentración de los monómeros era de 10. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujeando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y se hizo reaccionar de nuevo a la mezcla durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 500 mL de agua (acidificada con HCl) y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 4,6 g de polvo amarillo de DISP-5. (Rendimiento=84,7%).

Resultados analíticos de DISP-5: GPC: Mn = 2.633; Mp = 3.982; PD= 1,51 (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/MONC-1 era 71/29. Como media, DISP-5 contenía 10,71 unidades monoméricas de AA y 4,37 unidades monoméricas de MONC-1.

### *Síntesis del dispersante polimérico DISP-6*

Se preparó el dispersante polimérico DISP-6 por copolimerización del monómero MONC-1 con monómeros de AA en una razón molar 55/45 de AA/MONC-1.

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 100 mL equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 0,72 g del monómero AA, 4,2 8 g del monómero MONC, 0,21 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,22 g del agente de transferencia MSTY en 44, 57 g de dioxano. El % en peso total de concentración de los monómeros era 10. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujeando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 500 mL de agua (acidificada con HCl) y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 5 g de polvo amarillo de DISP-6. (Rendimiento=92%).

## ES 2 335 358 T3

Resultados analíticos de DISP-6: GPC:  $M_n = 2.441$ ;  $M_p = 3.458$ ;  $PD = 1,42$  (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/MONC-1 era 55/45. Como media, DISP-6 contenía 5,81 unidades monoméricas de AA y 4,75 unidades monoméricas de MONC-1.

5

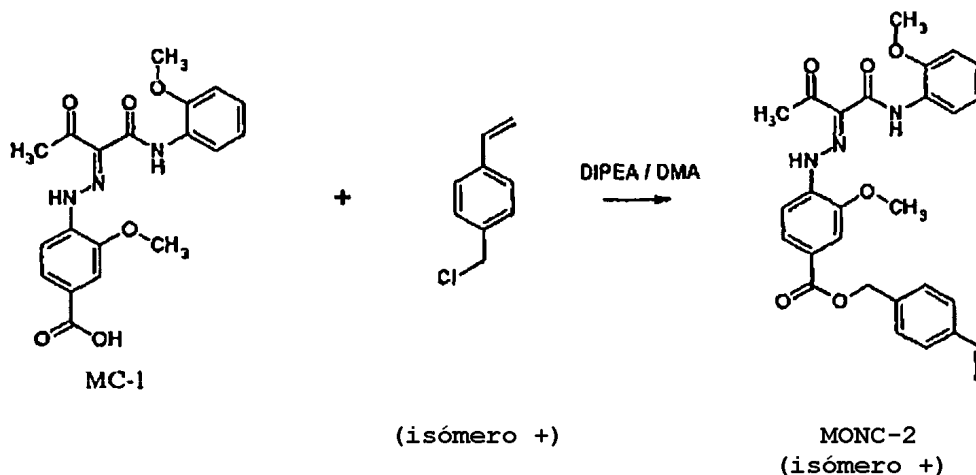
### Dispersante polimérico DISP-7

Se usó un monómero diferente con grupo cromóforo, MONC-2, para preparar el dispersante polimérico DISP-7.

10

### Síntesis del monómero MONC-2

15



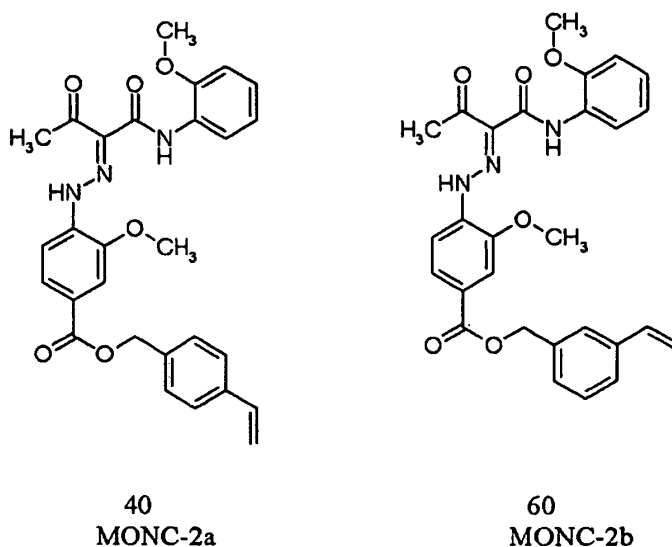
35

Se disolvieron 12,6 g (0,03 mol) de MC-1 en 660 ml de dimetilacetamida. Se calentó la mezcla a 70°C y se dejó enfriar hasta 60°C. Se añadieron 4,7 g (0,036 mol) de diisopropilamina y se dejó que la mezcla se enfriara hasta 40°C. Se añadieron entonces 5,7 g (0,036 mol) de clorometilostireno (mezcla de isómeros) y se calentó la mezcla a 70°C. Se dejó que la reacción continuara durante 12 horas a 70°C. Se enfrió la mezcla de reacción a -10°C y se añadieron 100 ml de agua en porciones de 20 ml. Se agitó la mezcla durante 30 minutos a -10°C. El monómero MONC-2 precipitó del medio. Se aisló el monómero por filtración y se secó, con un rendimiento del 81%. Se confirmó la estructura usando LC-MS. MONC-2 era una mezcla 40/60 de los dos monómeros MONC-2a (unido en posición para) y MONC-2b (unido en posición meta).

40

45

### MONC-2



## ES 2 335 358 T3

### *Síntesis del dispersante polimérico DISP-7*

Se preparó el dispersante polimérico DISP-7 por copolimerización del monómero MONC-2 con monómero AA.

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 100 ml equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 2,26 g del monómero AA, 1,74 g del monómero MONC-2, 0,12 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,12 g del agente de transferencia MSTY en 35,76 g de dioxano. El % en peso total de concentración de los monómeros era 10. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujeando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 500 ml de agua (acidificada con HCl) y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 3 g de polvo amarillo de DISP-7. El rendimiento fue del 71%.

Resultados analíticos de DISP-7: GPC:  $M_n = 1.999$ ;  $M_p = 3.945$ ;  $PD = 1,97$  (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/MONC-2 era 86/4. Como media, DISP-7 contenía 13 unidades monoméricas de AA y 2 unidades monoméricas de MONC-2.

### *Preparación de la tinta para chorro de tinta*

Se prepararon todas las tintas para chorro de tinta del mismo modo para obtener una composición como se describe en la Tabla 6, excepto por la utilización de diferentes pigmentos y dispersantes.

TABLA 6

Componente	% en peso
Pigmento	4,00
Dispersante	2,40
1,2-Propanodiol	21,00
Glicerol	7,00
Proxel™ Ultra 5	0,80
Surfynol™ 104H	0,09
Agua	64,71

Se preparó una composición de tinta mezclando el pigmento, el dispersante y aproximadamente la mitad del agua con un disolvente y tratando posteriormente esta mezcla con un procedimiento de molino de rodillo utilizando perlas de óxido de zirconio estabilizadas con itrio de 0,4 mm de diámetro (“medio de trituración de zirconia altamente resistente al desgaste” de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 mL hasta la mitad de su volumen con perlas de trituración y 20 g de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se puso en el molino de rodillo durante tres días. Se fijó la velocidad a 150 rpm. Después de moler, se separó la dispersión de las perlas usando un paño de filtro. Bajo agitación, se añadieron el surfactante Surfynol™ 104H y el biocida Proxe™ Ultra 5, glicerol, 1,2-propanodiol y el resto del agua. Se agitó esta mezcla durante 10 minutos y se filtró. Se realizó la filtración en dos etapas. Primeramente, se filtra la mezcla de tinta usando una jeringa (plastipak) con una cápsula de filtro desechable de microfibras con un diámetro de poro de 1  $\mu\text{m}$  (microfibras GF/B de Whatman Inc.). Se repite entonces el mismo procedimiento sobre el filtrado. Tras la segunda filtración, la tinta está lista para su evaluación.

## ES 2 335 358 T3

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas para chorro de tinta comparativas COMP-1 a COMP-4 y las tintas para chorro de tinta de la invención INV-1 a INV-9 según la Tabla 7.

TABLA 7

Tinta para chorro de tinta	Dispersante polimérico	Monómero	Pigmento de color
COMP-1	DISP-1	---	PY74
COMP-2	DISP-1	---	PY17
COMP-3	DISP-2	---	PY74
COMP-4	DISP-2	---	PY17
INV-1	DISP-3	MONC-1	PY74
INV-2	DISP-3	MONC-1	PY17
INV-3	DISP-4	MONC-1	PY74
INV-4	DISP-4	MONC-1	PY17
INV-5	DISP-5	MONC-1	PY74
INV-6	DISP-5	MONC-1	PY17
INV-7	DISP-6	MONC-1	PY74
INV-8	DISP-6	MONC-1	PY17
INV-9	DISP-7	MONC-2	PY17

### 40 *Resultados y evaluación*

Se determinó el factor de separación espectral (FSE) para cada muestra directamente tras su preparación. En la Tabla 8, se dan los resultados junto con el % de PM.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 335 358 T3

TABLA 8

Tinta para chorro de tinta	Monómero	Grupo cromóforo	Pigmento de color	% PM	FSE
COMP-1	---	Ninguno	PY74	0	2
COMP-2	---	Ninguno	PY17	0	0
COMP-3	---	Sí	PY74	81	196
COMP-4	---	Sí	PY17	45	79
INV-1	MONC-1	Sí	PY74	81	292
INV-2	MONC-1	Sí	PY17	45	234
INV-3	MONC-1	Sí	PY74	81	310
INV-4	MONC-1	Sí	PY17	45	245
INV-5	MONC-1	Sí	PY74	81	234
INV-6	MONC-1	Sí	PY17	45	254
INV-7	MONC-1	Sí	PY74	81	27
INV-8	MONC-1	Sí	PY17	45	197
INV-9	MONC-2	Sí	PY17	56	194

Está claro por la Tabla 8 que el homopolímero de ácido poliacrílico era incapaz de dispersar los pigmentos PY74 y PY17 en las tintas para chorro de tinta comparativas COMP-1 y COMP-2. La modificación del ácido poliacrílico con un cromóforo ya da lugar a altos valores de FSE para las tintas para chorro de tinta comparativas COMP-3 y COMP-4. Sin embargo, se obtuvieron los valores más altos de FSE cuando se usaron dispersantes poliméricos preparados por copolimerización de monómeros que tienen un grupo cromóforo en las tintas para chorro de tinta de la invención INV-1 a INV-9, a excepción de la tinta para chorro de tinta de la invención INV-7. La tinta para chorro de tinta de la invención INV-7 muestra que existe un límite superior para el número monómeros con un grupo cromóforo en el dispersante polimérico, ya que la calidad de la dispersión se redujo a un nivel inaceptable para el pigmento PY74.

Este método simple de copolimerización de un monómero que ya contiene un pequeño grupo cromóforo ofrece la ventaja de un diseño y una síntesis bien controlados de dispersantes poliméricos para uno o más pigmentos para un medio específico de dispersión.

## Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la mayor estabilidad térmica de las tintas para chorro de tinta usando un dispersante polimérico preparado por el método de copolimerización de un monómero que ya contiene un pequeño grupo cromóforo. También ilustra la ventaja de que un monómero con un grupo cromóforo permite el diseño y la síntesis bien controlados de dispersantes poliméricos.

### Dispersante polimérico DISP-8

Se preparó el dispersante polimérico DISP-8 por copolimerización del monómero MONC-1 con monómeros de AA y BA.

### Síntesis del dispersante polimérico DISP-8

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 50 ml equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,47 g del monómero de AA, 2,61

## ES 2 335 358 T3

g del monómero de BA, 1,93 g del monómero MONC-1, 0,20 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23, 59 g de MEC. El % en peso total de concentración de los monómeros era de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujeando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó a 80°C y se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 20 horas.  
5 Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 250 ml de agua, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 3,32 g de polvo amarillo de DISP-8. (Rendimiento=51,8%).

Resultados analíticos de DISP-8: GPC:  $M_n = 5.875$ ;  $M_p = 10.853$ ;  $PD = 1,85$  (GPC en THF + ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de AA/BA/MONC-1 era 47/43/10. Como media, DISP-8 contiene 21 unidades monoméricas de AA, 19 unidades monoméricas de BA y 4 unidades monoméricas de MONC-1.

### 15 *Dispersante polimérico DISP-9*

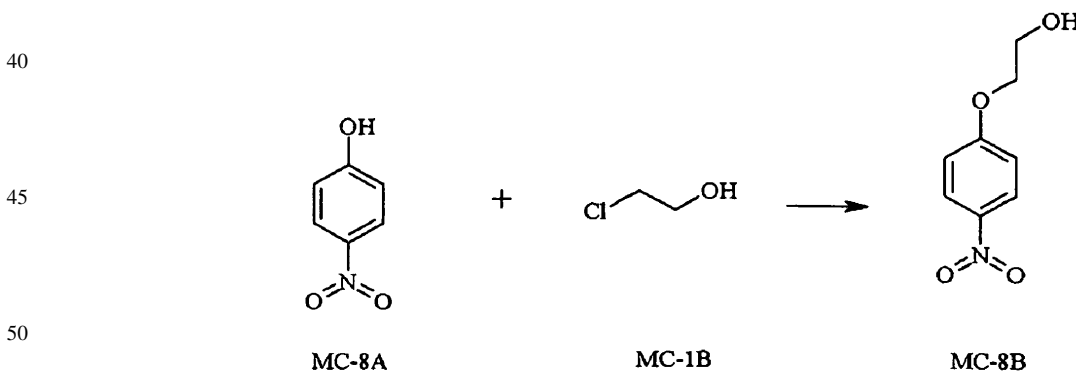
Se preparó el dispersante polimérico DISP-9 por copolimerización del monómero MONC-3 con monómeros de MAA y EHA.

### 20 *Síntesis del cromóforo MC-3*

#### *Preparación del compuesto MC-8B*

El recipiente usado para llevar a cabo esta reacción era un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un embudo de goteo. Se añadieron a una solución de 140 g (1 mol) de 3-nitrofenol (compuesto MC-8A) y 1,4 L de N-metilpirrolidona 190 mL de metilato de sodio al 30% (1, 025 mol). Se destiló la mezcla a una temperatura de 100°C y 80 mbares de presión. Tras la destilación, se añadieron 87 mL (1,3 mol) de 2-cloroetanol (compuesto MC-1B) gota a gota. Después de la adición del 2-cloroetanol, se calentó la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 120°C durante 3 horas. Se vertió la mezcla de reacción en 6 L de agua con 85 mL de HCl conc. Se filtró el producto.  
30 El rendimiento del compuesto MC-8B fue del 27%.

### 35 *Esquema sintético del compuesto MC-8B*



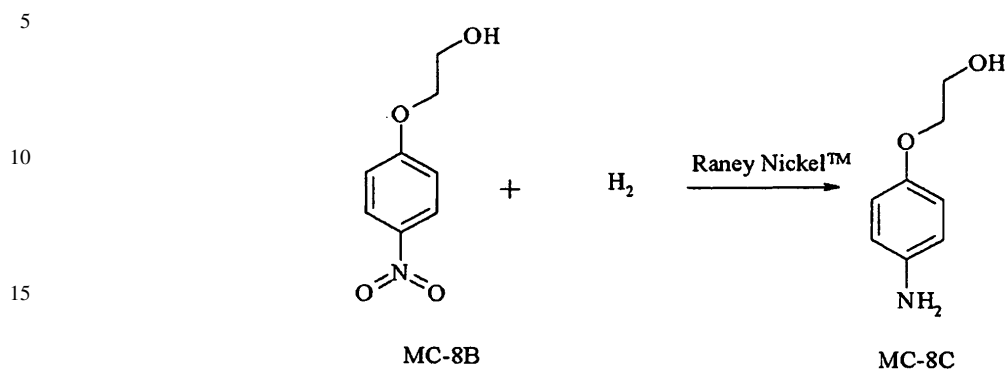
### 55 *Preparación del compuesto MC-8C*

Se preparó el compuesto MC-8C por reducción catalítica del compuesto MC-8B con hidrógeno.

60 Se llenó un reactor con 101 g (0,55 mol) de compuesto MC-8B en 700 mL de etanol y se añadieron 11 mL de suspensión de Raney Nickel™. Se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 75°C bajo una presión inicial de H<sub>2</sub> de 46 bares. Tras la reducción, se mezcló la carga durante 1 hora y se eliminó el Raney Nickel™ por filtración. Se evaporó el filtrado a una temperatura de 50°C hasta aparecer el producto cristalino blanco deseado MC-8C. El rendimiento del compuesto MC-8C fue del 95%.  
65

## ES 2 335 358 T3

### Esquema sintético del compuesto MC-8C



### Preparación del compuesto MC-3

25 Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) de compuesto MC-8C con 40 mL de H<sub>2</sub>O y 10 mL de metanol. Se añadieron entonces 4,5 g (54 mmol) de compuesto MC-1F y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Ésta es la mezcla A-MC-3.

30 Se añadieron 6,2 g (45,2 mmol) de compuesto MC-3A a 100 mL de H<sub>2</sub>O. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. Se enfrió la solución hasta una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y se mantuvo la mezcla a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 11,4 g (136 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-3 y se agitó la mezcla durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se continuó agitando durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se filtró el producto amarillo y se lavó con metanol. El rendimiento del cromóforo MC-3 fue del 87%.

35

### Esquema sintético

40

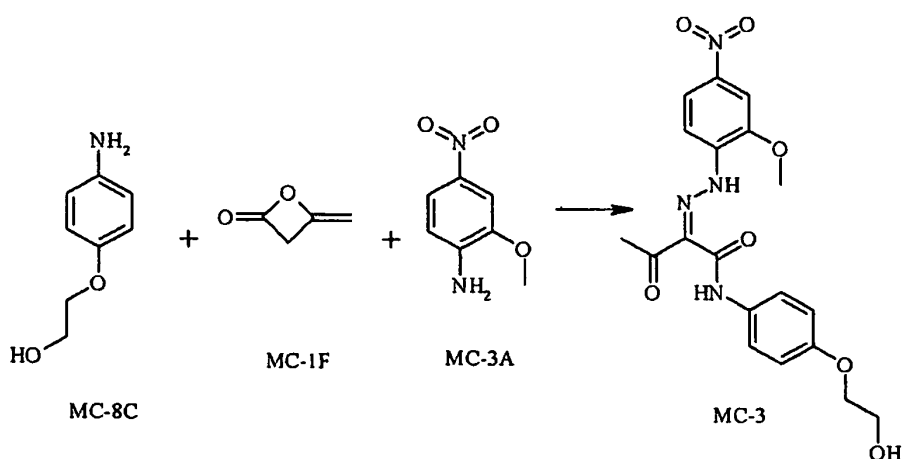
45

50

55

60

65



## Síntesis del monómero MONC-3

## Esquema sintético

5

10

15

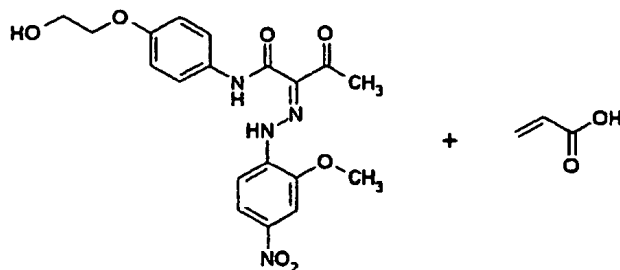
20

25

30

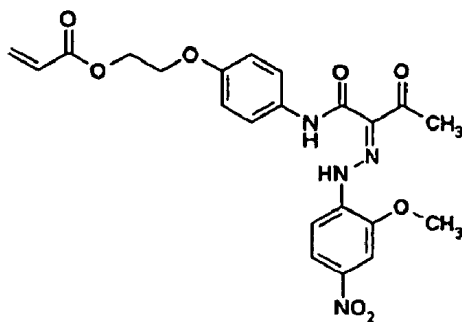
35

40



MC-3

TsOH/tolueno/DMA  
Destilación azeotrópica



MONC-3

45

50

Se disolvieron 1,2 g (16 mmol) de ácido acrílico, 6,7 g de cromóforo MC-3 y 3,0 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato en 200 ml de tolueno y 20 ml de dimetilacetamida. Se sometió la mezcla a reflujo bajo eliminación azeotrópica de agua durante 16 horas. Se dejó que la mezcla se enfriara hasta la temperatura ambiente. Se eliminaron los residuos no disueltos por filtración. Se eliminaron los solventes a presión reducida. Se suspendió el residuo en 300 ml de metil t-butil éter y se sometió a reflujo durante 2 horas. Se dejó que la mezcla se enfriara hasta la temperatura ambiente y se aisló el tinte monomérico bruto por filtración y se secó. Se purificó el producto bruto por cromatografía preparatoria en columna en un Varian Mega bond 70g, usando cloruro de metileno como eluyente. Se aislaron 1,78 g del tinte purificado. El rendimiento fue del 24%.

## Síntesis del dispersante polimérico DISP-9

55

60

Se realizó la síntesis en un matraz de fondo redondo y tres bocas de 50 ml equipado con una unidad enfriadora, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,38 g del monómero de MAA, 2,95 g del monómero de EHA, 1,67 g del monómero de MONC-3, 0,20 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEC. El % en peso total de concentración de los monómeros era de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción burbujando nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 min. Se sumergió el matraz en un baño de aceite y se calentó hasta 80°C y se dejó que la mezcla siguiera reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. El polímero precipitó en 250 ml de agua y se filtró, seguido de desecación a vacío a 40°C durante 24 horas, para obtener 4,1 g de polvo amarillo de DISP-9. El rendimiento fue del 64%.

65

Resultados analíticos de DISP-9: GPC: Mn = 6.235; Mp = 11.654; PD = 1,87 (GPC en THF+ácido acético al 5%; calibrada frente a patrones de PS). RMN: la razón molar de MAA/EHA/MONC-3 era 51/45/4. Como media, DISP-9 contenía 22 unidades monoméricas de MAA, 19 unidades monoméricas de EHA y 2 unidades monoméricas de MONC-3.

## ES 2 335 358 T3

### *Preparación de tintas para chorro de tinta*

Se prepararon las tintas para chorro de tinta de la invención INV-11 y INV-12 del mismo modo que la tinta para chorro de tinta comparativa COMP-3 y las tintas para chorro de tinta de la invención INV-1, INV-3, INV-5 y INV-10 del EJEMPLO 1, usando el pigmento de color PY74 y los dispersantes poliméricos según la Tabla 9.

TABLA 9

Tinta para chorro de tinta	Dispersante polimérico	Monómero	Otros monómeros
COMP-3	DISP-2	No	AA
INV-1	DISP-3	MONC-1	AA
INV-3	DISP-4	MONC-1	AA
INV-5	DISP-5	MONC-1	AA
INV-10	DISP-7	MONC-2	AA
INV-11	DISP-8	MONC-1	AA/BA
INV-12	DISP-9	MONC-3	MAA/EHA

### *Resultados y evaluación*

Se determinó el factor de separación espectral (FSE) para cada muestra directamente tras su preparación y se determinó de nuevo después de un tratamiento severo con calor de 1 semana a 80°C. En la Tabla 10 se dan los resultados.

TABLA 10

Tinta para chorro de tinta	Monómero	FSE	FSE 1 semana/80°C
COMP-3	No	196	76
INV-1	MONC-1	292	114
INV-3	MONC-1	310	258
INV-5	MONC-1	234	244
INV-10	MONC-2	229	225
INV-11	MONC-1	302	291
INV-12	MONC-3	318	323

Está claro por la Tabla 10 que las tintas pigmentadas para chorro de tinta de la invención INV-1, INV-3, INV-5, INV-10, INV-11 y INV-12 eran capaces de dispersar el pigmento de color Pigmento I.C. Amarillo 74 con una alta calidad de dispersión y mejor estabilidad de dispersión en comparación con la tinta para chorro de tinta comparativa COMP-3, donde el dispersante polimérico había sido modificado con un cromóforo similar.



## ES 2 335 358 T3

en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un halógeno; o

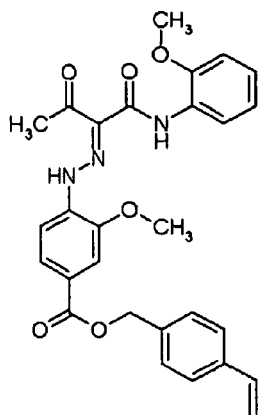
R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico.

5

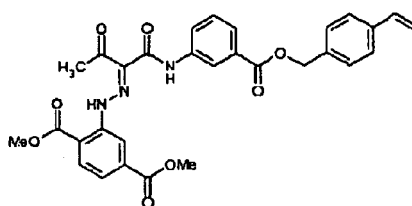
6. El monómero según la reivindicación 5, donde dicho anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es imidazolona o 2,3-dihidropirazina.

7. El monómero según la reivindicación 1 seleccionado entre el grupo consistente en

10



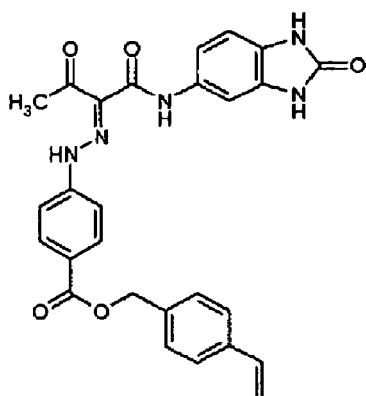
15



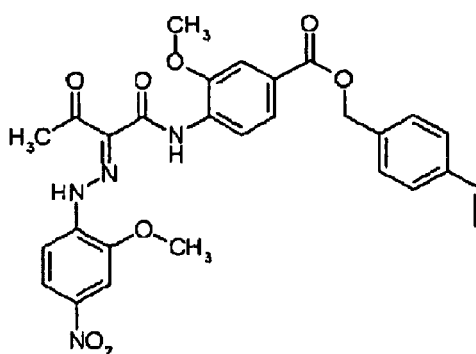
20

25

30



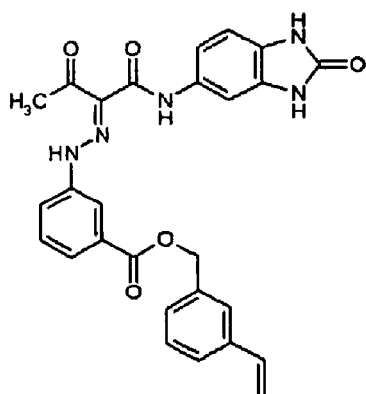
35



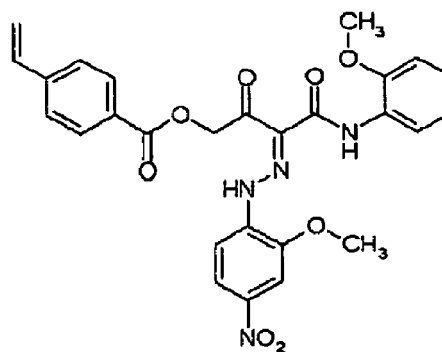
40

45

50



55

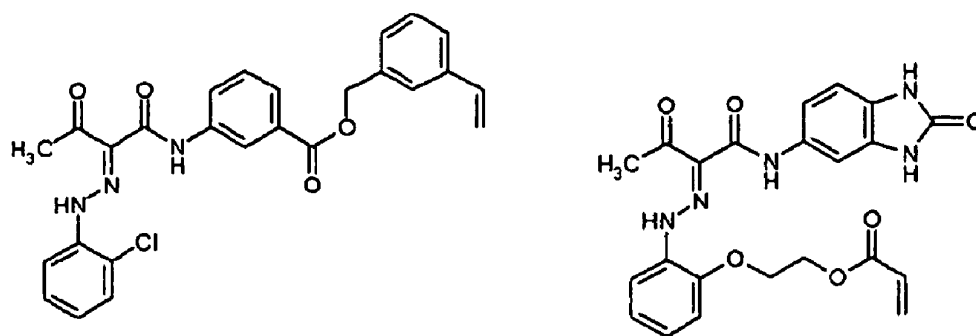


60

65

ES 2 335 358 T3

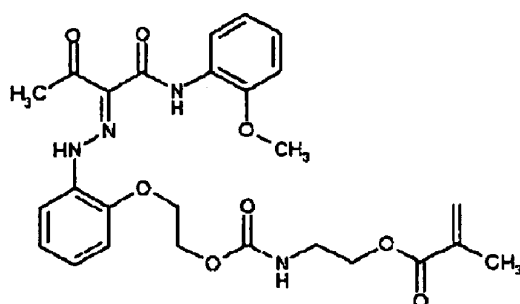
5



10

15

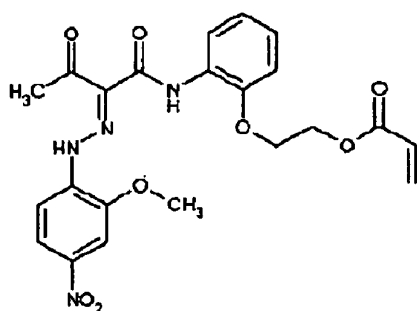
20



25

30

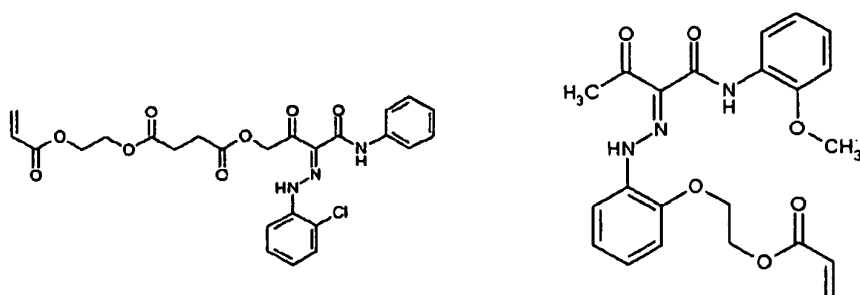
35



40

45

50

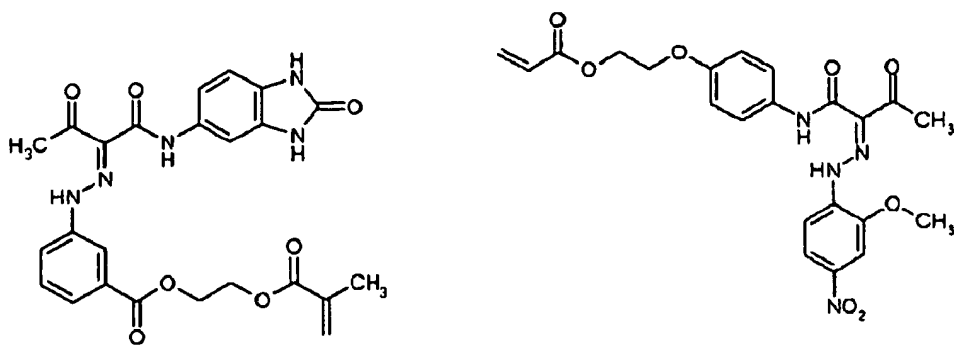


55

60

65

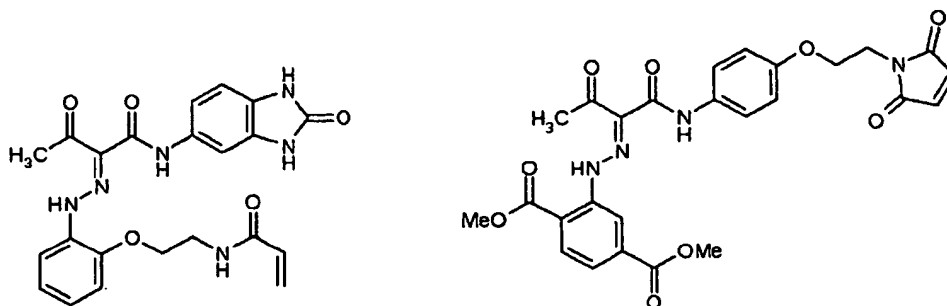
5



10

15

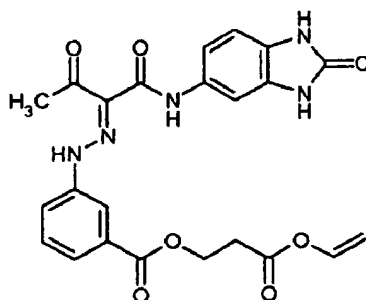
20



25

30

35

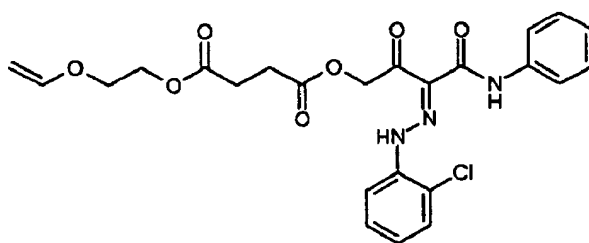


40

45

Y

50



55

60

8. Un polímero que incluye el monómero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el grupo funcional polimerizable es un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado entre el grupo consistente en un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo maleimida, un grupo éster vinílico y un grupo éter vinílico.

65

9. Una dispersión de pigmento curable por radiación que contiene el monómero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

## ES 2 335 358 T3

10. Una tinta pigmentada para chorro de tinta que contiene el monómero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

11. La tinta pigmentada para chorro de tinta según la reivindicación 10, donde la tinta es una tinta pigmentada para chorro de tinta curable.

12. La tinta pigmentada para chorro de tinta según la reivindicación 11, que contiene un iniciador térmico o un fotoiniciador.

13. La tinta pigmentada para chorro de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde un dispersante polimérico contiene el monómero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

14. La tinta pigmentada para chorro de tinta según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde el pigmento es seleccionado entre el grupo consistente en el Pigmento I.C. Amarillo 1, 2, 3, 5, 6, 12, 13, 14, 17, 49, 55, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 97, 98, 111, 113, 116, 120, 121, 124, 130, 152, 151, 154, 170, 171, 172, 174, 175, 180, 181, 188, 194 y 213, y el Pigmento I.C. Naranja 1, 36, 60, 62 y 72.

15. Método de preparación de un dispersante polimérico por copolimerización de un monómero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 usando una técnica de polimerización de radicales controlada seleccionada entre el grupo consistente en polimerización de radicales por transferencia atómica, polimerización de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, procedimiento de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible usando un xantato activo de transferencia, la transferencia de cadena catalítica usando complejos de cobalto, la polimerización por transferencia de grupos y las polimerizaciones mediadas por nitróxido.

25

30

35

40

45

50

55

60

65