



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 023**

51 Int. Cl.:

**C09C 3/08** (2006.01)

**C09C 1/56** (2006.01)

**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00921375 .2**

86 Fecha de presentación : **10.03.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1177259**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2002**

54 Título: **Pigmentos catiónicos y composiciones acuosas que los contienen.**

30 Prioridad: **12.03.1999 US 124069 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

73 Titular/es: **CABOT CORPORATION**  
**Two Seaport Lane, Suite 1300**  
**Boston, Massachusetts 02210-2019, US**

72 Inventor/es: **Palumbo, Paul, S.**

74 Agente:  
**Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio**

ES 2 295 023 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

Pigmentos catiónicos y composiciones acuosas que los contienen.

La presente invención se refiere a pigmentos catiónicos y a composiciones acuosas que los contienen y, más particularmente, a composiciones de tinta útiles para aplicaciones de formación de imagen, tales como composiciones de tinta para chorro de tinta.

## 2. Análisis de la técnica relacionada

Los sistemas acuosos se están usando cada vez más en muchas aplicaciones tales como recubrimientos para el campo de la automoción e industriales, pinturas, papeles, tintas, tóneres, adhesivos, látex, etc. según los fabricantes se enfrentan a una mayor presión para sustituir los sistemas basados en disolvente convencionales. Dichos sistemas acuosos son conocidos y generalmente contienen un colorante, tal como un tinte, que es soluble en el vehículo acuoso, tal como agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico soluble en agua o miscible con agua.

Aunque las composiciones basadas en tinte se utilizan fácilmente, los tintes tienen varios inconvenientes cuando se usan en sistemas de tinta acuosos. Por ejemplo, los tintes, al ser solubles en agua en una mezcla acuosa/orgánica, pueden disolverse y correrse cuando se exponen a humedad o al agua. Las imágenes del tinte también pueden correrse o emborronarse tras el contacto con rotuladores o después de frotarse o tocarse con un dedo. Los tintes presentan también una mala estabilidad frente a la luz cuando se exponen a luz visible o ultravioleta.

Los pigmentos se conocen también como colorantes en composiciones acuosas aunque no han recibido un alto grado de aceptación en sistemas acuosos, tales como tintas para chorro de tinta, debido a los problemas asociados con el rendimiento y fiabilidad de la composición, es decir, las propiedades de impresión, estabilidad, latencia y similares. Los ejemplos de dichos pigmentos incluyen negro de humo, blanco de dióxido de titanio, azul de cobalto ( $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ ), azul de ftalocianina, verde de ftalocianina y amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ).

Las Patentes de Estados Unidos N° 5.571.311; 5.630.868; 5.707.432; 5.803.959; y 5.837.045 y la Publicación PCT N° WO 96/18688; y la Publicación PCT N° WO 96/186905, describen nuevos pigmentos modificados superficialmente y composiciones acuosas que contienen dichos pigmentos modificados superficialmente. Aunque dichos pigmentos modificados superficialmente suponen una mejora considerable respecto a los sistemas basados en tinte o sistemas de pigmento tradicionales (es decir, pigmentos que requieren estabilización con un polímero o composiciones de tensioactivo), sigue existiendo la necesidad de pigmentos de base catiónica mejorados, así como de composiciones acuosas o basadas en disolvente que contengan dichos pigmentos, especialmente para usar en composiciones de tinta que requieren una estabilidad coloidal a largo plazo y resistencia a la luz. También es deseable producir composiciones de tinta acuosas mejoradas que presenten una mejor capacidad de recuperación en sus sistemas de impresión respectivos mientras que proporcionan buenas propiedades de impresión. También existe la necesidad de composiciones de tinta acuosas mejoradas que generen imágenes impresas con mejor resistencia al agua.

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a pigmentos catiónicos que tienen un grupo orgánico que comprende: a) al menos un grupo aromático, al menos un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , o ambos y b) al menos un grupo iónico cargado catiónicamente, al menos un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente o ambos, y un contra-anión correspondiente. En una realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente se forma a partir de hidroxiaácidos tales como ácido hidroxicarboxílico, un ácido polihidroxicarboxílico, un ácido hidroxisulfónico, un ácido polihidroxisulfónico, un ácido hidroxisulfínico, un ácido polihidroxisulfínico, un hidroxihidrogenosulfato, un polihidroxihidrogenosulfato y mezclas de los mismos. En una segunda realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es fluoruro. En una tercera realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es monocarboxiglicoles, monosulfoglicoles, monosulfinatoglicoles o monosulfatoglicoles, tales como monocarboxi o monosulfoetilenglicol o polietilenglicol; monocarboxi o monosulfo propilenglicol; o polipropilenglicol y mezclas de los mismos. En una cuarta realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es un contra-anión formado a partir de un ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico aromático, ácido sulfínico aromático, hidrogenosulfato aromático o mezclas de los mismos.

Se describen también métodos para producir los pigmentos catiónicos de la presente invención descritos anteriormente. Por ejemplo, se describe un método de preparación de un pigmento catiónico que incluye las etapas de: preparar la dispersión de pigmento catiónico que tiene al menos un grupo orgánico, comprendiendo el grupo orgánico: a) al menos un grupo aromático, al menos un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  o ambos; y b) al menos un grupo iónico cargado catiónicamente, al menos un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente, o ambos, y un contra-anión correspondiente; intercambiar dicho contra-anión correspondiente de dicha dispersión de pigmento con hidróxido; y añadir un equivalente de un ácido a dicha dispersión de pigmento para producir un pigmento catiónico con el contra-anión correspondiente deseado de dicho ácido.

La presente invención se refiere adicionalmente a composiciones de tinta que incorporan uno o más de los pigmentos catiónicos descritos anteriormente.

Los pigmentos catiónicos de la presente invención pueden usarse en composiciones acuosas o basadas en disolvente que contienen pigmentos convencionales. Dichas composiciones incluyen, por ejemplo, recubrimientos para el campo de la automoción e industriales, pinturas, placas de impresión, papeles, tóneres, tintas (particularmente, composiciones de tinta para chorro de tinta), adhesivos, látex, telas y fibras. Los pigmentos catiónicos pueden diseñarse a medida para proporcionar compatibilidad con el sistema acuoso o basado en disolvente particular y proporcionar una dispersión más fácil y más completa, mejor estabilidad coloidal, mejor resistencia al emborronamiento, mejor resistencia al agua, buenas cualidades de corrimiento entre colores y una mayor intensidad de color y matices, así como estabilidad al decapado y fiabilidad del cabezal de impresión.

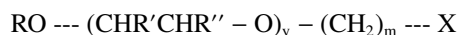
## 10 Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere a pigmentos catiónicos que tienen unido al menos un grupo orgánico que comprende: a) al menos un grupo aromático, al menos un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  o ambos; y b) al menos un grupo iónico cargado catiónicamente, al menos un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente o ambos, y un contra-anión correspondiente.

En una realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente se forma a partir de hidroxiaácidos. Los hidroxiaácidos pueden ser polihidroxiaácidos. También, los hidroxiaácidos pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de dichos hidroxiaácidos incluyen, aunque sin limitación, un ácido hidroxicarboxílico, un ácido polihidroxicarboxílico, un ácido hidroxisulfónico, un ácido polihidroxisulfónico, un ácido hidroxisulfínico, un ácido polihidroxisulfínico, un hidroxihidrogenosulfato, un polihidroxihidrogeno sulfato y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de dichos contra-aniones incluyen, aunque sin limitación, hidroxialquil carboxilatos, polihidroxialquil carboxilatos, hidroxialquil sulfonatos, polihidroxialquil sulfonatos, hidroxialquil sulfinatos, polihidroxialquil sulfinatos, hidroxialquil sulfatos, polihidroxialquil sulfatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos representativos de dichos contra-aniones correspondientes incluyen, aunque sin limitación d-glucuronato, d-gluconato, isetionato, lactato, l-ascorbato y mezclas de los mismos.

En una segunda realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es fluoruro ( $F^-$ ).

En una tercera realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es un mono-carboxiglicol, mono-sulfoglicol, mono-sulfinatoglicol, o mono-sulfatoglicol. Los glicoles pueden ser poliglicoles. También, los glicoles están mono-sustituidos. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato- o mono-sulfato etilenglicol; mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato- o mono-sulfato polietilenglicol, mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato- o mono-sulfato polipropilenglicol, mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato-, o mono-sulfato polipropilenglicol; y mezclas de los mismos. El contra-anión preferido para esta realización, está representado por la fórmula:



en la que R es hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo aromático); R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo metilo; y es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100; m es un número entero de aproximadamente 1 a 12 y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3; y X es  $-CO_2$ ,  $-SO_3^-$ ,  $-OSO_3^-$ ,  $-SO_2^-$  o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_6$ . El grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado. Los ejemplos del arilo pueden ser iguales que los ejemplos proporcionados a continuación para un grupo aromático que puede formar parte del grupo orgánico.

En una cuarta realización de la presente invención, el contra-anión correspondiente es un contra-anión formado a partir de un ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico aromático, ácido sulfínico aromático, hidrogenosulfato aromático o mezclas de los mismos. Estos diversos contra-aniones que contienen grupos aromáticos pueden estar no sustituidos o sustituidos. Los ejemplos específicos de contra-aniones incluyen, aunque sin limitación, carboxilatos aromáticos, sulfonatos aromáticos, sulfinatos aromáticos, sulfatos aromáticos o mezclas de los mismos. Los ejemplos representativos de dichos contra-aniones correspondientes incluyen, aunque sin limitación, benzoato sustituido o no sustituido, bencenosulfonato, 2-furoato o mezclas de los mismos.

Las formas ácidas preferidas y formas de anión correspondientes pueden resumirse de la siguiente manera:

	Forma Ácida	Forma de Anión
	R-CO <sub>2</sub> H, ácido carboxílico	R-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , carboxilato
	R-SO <sub>3</sub> H, ácido sulfónico	R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , sulfonato
	R-SO <sub>2</sub> H, ácido sulfínico	R-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , sulfinato
	R-OSO <sub>3</sub> H, hidrogenosulfato	R-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , sulfato

## Realización n° 1

R = sustituyente hidroxilo- o polihidroxilo-alquilo (o alquilo sustituido)

5 Ejemplo: R = CH<sub>3</sub>CH(OH)-

## Realización n° 3

R = sustituyente glicol o poliglicol (mono-sustituido)

10 Ejemplo: R = HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

## Realización n° 4

15 R = sustituyente aromático (o aromático sustituido)

Ejemplo: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

20 El pigmento catiónico de la presente invención tiene un grupo orgánico que comprende al menos un grupo aromático que incluye, aunque sin limitación, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos y pueden estar sustituidos o no sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo. Los grupos aromáticos incluyen grupos arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno y similares) y grupos heteroarilo (por ejemplo, imidazolilo, pirazolilo, piridinilo, tienilo, tiazolilo, furilo, triazinilo, indolilo y similares). Preferiblemente, el grupo aromático es fenilo o naftilo, sustituido o no sustituido. Un grupo orgánico que comprende al menos un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> puede estar ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido. En una realización preferida, al menos un grupo aromático o al menos un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> del grupo orgánico está unido directamente al pigmento.

30 Un conjunto preferido de grupos orgánicos que pueden usarse son grupos orgánicos sustituidos con al menos un grupo iónico, al menos un grupo ionizable, o mezclas de los mismos como grupo funcional. El grupo ionizable es uno capaz de formar un grupo catiónico en el medio de uso (es decir, un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente). El grupo iónico para los propósitos de la presente invención es un grupo catiónico y el grupo ionizable puede formar un catión.

35 El grupo aromático puede estar sustituido o no sustituido adicionalmente, por ejemplo con grupos alquilo o hidroxilo. Más preferiblemente, el grupo aromático es un grupo fenilo o naftilo y el grupo iónico catiónico o grupo ionizable es un grupo piridinio, un grupo trialkilamonio, un grupo fosfonio, un grupo sulfonio y mezclas de los mismos. Las aminas (aminas primarias, secundarias y/o terciarias) representan ejemplos de grupos funcionales ionizables que forman cationes o grupos catiónicos. Por ejemplo, las aminas pueden protonarse para formar grupos amonio en medios ácidos. Preferiblemente, un grupo orgánico que tiene un sustituyente amina tiene un pK<sub>a</sub> de menos de 5. Los grupos amonio cuaternario (-NR<sub>3</sub><sup>+</sup>), grupos fosfonio cuaternarios (-PR<sub>3</sub><sup>+</sup>) y grupos sulfonio (-SR<sub>2</sub><sup>+</sup>) representan también ejemplos de grupos catiónicos. Preferiblemente, el grupo orgánico contiene un grupo aromático tal como un grupo fenilo o naftilo y un grupo amonio cuaternario o un grupo fosfonio o sulfonio cuaternario. Las aminas cíclicas cuaternizadas e incluso las aminas aromáticas cuaternizadas pueden usarse también como grupo orgánico. De esta manera, a este respecto pueden usarse compuestos de piridinio N-sustituidos tales como N-metil piridilo.

Los ejemplos de grupos orgánicos que son de naturaleza catiónica incluyen, aunque sin limitación, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, -(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)CH<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, en los que Y<sup>-</sup> representa el contra-anión correspondiente de la presente invención. Como reconocen los especialistas en la técnica, Y<sup>-</sup> puede formarse *in-situ* como parte del proceso de fabricación o puede formarse a través de un proceso típico de intercambio de sal o de intercambio de iones. La carga positiva en las fórmulas anteriores reside fundamentalmente en el nitrógeno.

El pigmento coloreado deseado puede elegirse entre un amplio intervalo de pigmentos coloreados convencionales. El pigmento coloreado puede ser blanco, azul, negro, marrón, cian, verde, violeta, magenta, rojo, amarillo, así como matices de los mismos, tonalidades de los mismos y mezclas de los mismos. Las clases adecuadas de pigmentos coloreados incluyen por ejemplo, antraquinonas, azules de ftalocianina, verdes de ftalocianina, disazos, monoazos, pirantronas, perilenos, amarillos heterocíclicos, quinacridonas y (tio)indigoides. Los ejemplos representativos de azules de ftalocianina incluyen azul de ftalocianina de cobre y derivados del mismo (Pigmento Azul 15). Los ejemplos representativos de quinacridonas incluyen Pigmento Naranja 48, Pigmento Naranja 49, Pigmento Rojo 122, Pigmento Rojo 192, Pigmento Rojo 202, Pigmento Rojo 206, Pigmento Rojo 207, Pigmento Rojo 209, Pigmento Violeta 19 y Pigmento Violeta 42. Los ejemplos representativos de antraquinonas incluyen Pigmento Rojo 43, Pigmento Rojo 194 (Rojo de Perinona), Pigmento Rojo 216 (Rojo de Pirantrona Bromada) y Pigmento Rojo 226 (Rojo de Pirantrona). Los ejemplos representativos de perilenos incluyen Pigmento Rojo 123 (Bermellón), Pigmento Rojo 149 (Escarlata), Pigmento Rojo 179 (Granate), Pigmento Rojo 190 (Rojo), Pigmento Violeta, Pigmento Rojo 189 (Rojo con Matiz Amarillo) y Pigmento Rojo 224. Los ejemplos representativos de tioindigoides incluyen Pigmento Rojo 86, Pigmento Rojo 87, Pigmento Rojo 88, Pigmento Rojo 181, Pigmento Rojo, 198, Pigmento Violeta 36 y Pigmento Violeta 38. Los ejemplos representativos de amarillos heterocíclicos incluyen Pigmento Amarillo 1, Pigmento Amarillo 3, Pigmento

Amarillo 12, Pigmento Amarillo 13, Pigmento Amarillo 14, Pigmento Amarillo 17, Pigmento Amarillo 65, Pigmento Amarillo 73, Pigmento Amarillo 74, Pigmento Amarillo, Pigmento Amarillo 117, Pigmento Amarillo 128 y Pigmento Amarillo 138. Dichos pigmentos están disponibles en el mercado en polvo o en forma de torta comprimida a partir de numerosas fuentes incluyendo BASF Corporation, Engelhard Corporation y Sun Chemical Corporation. Se describen  
 5 ejemplos de otros pigmentos coloreados adecuados en Colour Index, 3ª edición (The Society of Dyers and Colourists, 1982) que se incorpora en este documento en su totalidad como referencia. Los ejemplos representativos de pigmentos negros incluyen diversos negros de humo (Pigmento Negro 7) tales como negros de canal, negros de horno y negros de lámpara e incluyen, por ejemplo, negros de humo comercializados con las marcas Regal<sup>®</sup>, Black Pearls<sup>®</sup>, Elftex<sup>®</sup>, Monarch<sup>®</sup>, Mogul<sup>®</sup>, y Vulcan<sup>®</sup> disponibles en Cabot Corporation (tal como Black Pearls<sup>®</sup> 2000, Black Pearls<sup>®</sup> 1400,  
 10 Black Pearls<sup>®</sup> 1300, Black Pearls<sup>®</sup> 1100, Black Pearls<sup>®</sup> 1000, Black Pearls<sup>®</sup> 900, Black Pearls<sup>®</sup> 880, Black Pearls<sup>®</sup> 800, Black Pearls<sup>®</sup> 700, Black Pearls<sup>®</sup> L, Elftex<sup>®</sup> 8, Monarch<sup>®</sup> 1400, Monarch<sup>®</sup> 1300, Monarch<sup>®</sup> 1100, Monarch<sup>®</sup> 1000, Monarch<sup>®</sup> 900, Monarch<sup>®</sup> 880, Monarch<sup>®</sup> 800, Monarch<sup>®</sup> 700, Mogul<sup>®</sup> L, Regal<sup>®</sup> 330, Regal<sup>®</sup> 400, Vulcan<sup>®</sup> P). Otros negros de humo adecuados incluyen, aunque sin limitación Printex 40, Printex 80, Printex 300, Printex L, Printex U, Printex V, Special Black 4, Special Black 5, FW200, (los anteriores están disponibles en Degussa Corporation), Raven 780, Raven 890, Raven 1020, Raven 1040, Raven 1255, Raven 1500, Raven 5000, Raven 5250 (los  
 15 anteriores están disponibles en Columbian Chemical Corporation) y MA100 y MA440 disponibles en Mitsubishi Chemical Corporation. El pigmento coloreado típicamente tendrá un amplio intervalo de áreas superficiales BET, medido por adsorción de nitrógeno. Preferiblemente, el pigmento coloreado tiene un área superficial igual a o mayor de aproximadamente 85 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente igual a o mayor de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g, correspondiendo de  
 20 esta manera a un menor tamaño de partícula primaria/agregado. Se ha descubierto que dichas áreas superficiales proporcionan una distribución más uniforme y un nivel eficaz de agente de tratamiento sobre la superficie del pigmento y un mayor rendimiento porcentual del pigmento coloreado modificado superficialmente después de las técnicas de post-procesamiento. Si no se puede conseguir fácilmente la mayor área superficial preferida del pigmento coloreado (correspondiendo de esta manera a un menor tamaño de partícula), los especialistas en la técnica reconocen que el  
 25 pigmento coloreado puede someterse a técnicas convencionales de trituración o reducción de tamaño, tales como un molino de bolas o de chorro, para reducir el pigmento al tamaño de partícula deseado.

El pigmento catiónico de la presente invención puede tener más de un tipo de grupo orgánico unido, tal como un grupo orgánico que comprende al menos un grupo aromático y otro grupo orgánico que comprende al menos un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y así sucesivamente.

El pigmento catiónico de la presente invención se prepara sometiendo un pigmento, como se ha descrito anteriormente, a un tratamiento de modificación superficial que une el grupo orgánico a la superficie del pigmento.

El siguiente análisis es con referencia a la preparación o fabricación de un pigmento catiónico preferido, negro de humo. Sin embargo, pueden prepararse de forma similar otros pigmentos catiónicos distintos de negro de humo. El negro de humo catiónico puede prepararse preferiblemente haciendo reaccionar negro de humo con una sal de diazonio en un medio de reacción líquido para unir al menos un grupo iónico orgánico a la superficie del negro de humo. La sal de diazonio puede contener el grupo iónico orgánico a unir al negro de humo. La sal de diazonio es un compuesto  
 40 orgánico que tiene uno o más grupos diazonio. La sal de diazonio se genera típicamente por la reacción del agente de diazotación (tal como cualquier metal o nitrito orgánico incluyendo, por ejemplo, nitrito amónico, nitrito de butilo, nitrito de dicitlohexilamonio, etilnitrito, isoamilnitrito, nitrito de litio, nitrito sódico, nitrito potásico o nitrito de cinc, y puede incluir también ácido nitroso, óxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, y mezclas de cualquiera de estos) y el agente de tratamiento/reactivos en condiciones adecuadas. El propio agente de tratamiento catiónico puede contener  
 45 nitrito, en cuyo caso la sal de diazonio se produce por la adición posterior de un ácido. De esta manera, el agente de tratamiento contiene el agente de diazotación (por ejemplo, nitrito) que puede transformarse en la sal de diazonio mediante la adición de un ácido.

Se describen ejemplos de pigmentos catiónicos, en concreto pigmentos basados en negro de humo y diversos métodos preferidos para su preparación en la Publicación Internacional N° WO96/18688, publicada el 20 de junio de 1996 y titulada "Reaction of Carbon Black with Diazonium Salts, Resultant Carbon Black Products and Their Uses", y en la Patente de Estados Unidos N° 5.554.739 titulada "Reaction of Carbon Materials With Diazonium Salts and Resultant Carbon Products", en la Publicación Internacional N° WO 96/18696, publicada el 20 de junio de 1996 y titulada "Aqueous Inks and Coatings Containing Modified Carbon Products", así como en las Patente de Estados Unidos  
 50 N° 5.851.280; 5.837.045; 5.803.959; 5.672.198; 5.571.311; 5.630.868; 5.707.432; 5.803.959; 5.698.016; 5.713.988; y en las Publicaciones Internacionales N° WO 97/47697 y WO 97/47699.

En la preparación preferida del negro de humo catiónico anterior, la sal de diazonio sólo necesita ser suficientemente estable para permitir la reacción con el negro de humo. De esta manera, la reacción puede realizarse con algunas sales de diazonio que, de lo contrario, se considerarían inestables y estarían sometidas a descomposición. Algunos procesos de descomposición pueden competir con la reacción entre el negro de humo y la sal de diazonio y pueden reducir el número total de grupos orgánicos unidos al negro de humo. Además, la reacción puede realizarse a temperaturas elevadas a las que muchas sales de diazonio pueden ser susceptibles de descomposición. Las temperaturas elevadas pueden aumentar también ventajosamente la solubilidad de la sal de diazonio en el medio de reacción y mejorar su  
 65 manejo durante el proceso. Sin embargo, las temperaturas elevadas pueden dar como resultado alguna pérdida de la sal de diazonio debido a otros procesos de descomposición. Las sales de diazonio pueden preformarse antes de la adición del pigmento o prepararse *in situ*.

Además, el pigmento catiónico que tiene unidos grupos iónicos puede prepararse adicionalmente usando técnicas conocidas por los especialistas en la técnica tales como añadir el pigmento a una mezcladora de espiga que funciona de forma continua con una solución acuosa que contiene los reactivos deseados para unir los grupos orgánicos. Como alternativa, el pigmento, los reactivos para unir el grupo orgánico al pigmento y la fuente de contra-anión pueden añadirse simultáneamente en una mezcladora continua o discontinua adecuada. El pigmento catiónico puede prepararse usando las mismas técnicas indicadas en las Patentes de Estados Unidos N° 5.851.280; 5.837.045; 5.803.959; 5.672.198; 5.571.311; 5.630.868; 5.707.432; 5.803.959; 5.554.739; 5.698.016; 5.713.988; y en las Publicaciones Internacionales N° WO 97/47697 y WO 97/47699.

La cantidad global de agente de tratamiento (por ejemplo, el precursor de la sal de diazonio que contiene el grupo orgánico) añadido para proporcionar la modificación catiónica al pigmento es suficiente para conseguir la estabilidad coloidal del pigmento catiónico en una composición particular, así como para mejorar cualquier propiedad particular, tal como resistencia al agua de la aplicación de producto final deseada. Cuando se desean niveles bajos de agente de tratamiento, se ha descubierto que el grupo orgánico se introduce típicamente (es decir, está presente en la solución de reacción) a un nivel de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0 micromoles/m<sup>2</sup> del pigmento usado, con respecto al área superficial de nitrógeno del pigmento. Cuando se desean niveles tradicionales de agente de tratamiento, se ha descubierto que el grupo orgánico se introduce típicamente (es decir, está presente en la solución de reacción) a un nivel de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 50,0 micromoles/m<sup>2</sup> del pigmento usado, con respecto al área superficial del nitrógeno del pigmento. Por último, entenderán los especialistas en la técnica que el pH de la mezcla de reacción puede variar dependiendo del agente de tratamiento particular y las condiciones de reacción más eficaces y, por ejemplo, puede ser un valor de pH aproximadamente neutro si fuera apropiado.

Los productos de pigmento catiónico resultantes pueden purificarse por lavado, tal como por filtración, para retirar las materias primas que no han reaccionado, sales subproductos y otras impurezas de reacción. Los productos pueden aislarse también, por ejemplo, por evaporación o pueden recuperarse por filtración y secado usando técnicas conocidas por los especialistas en la técnica. Las dispersiones de los pigmentos catiónicos de la presente invención pueden purificarse adicionalmente o clasificarse para retirar impurezas y otras especies libres indeseables que pueden coexistir en la dispersión como resultado del proceso de fabricación. En una realización preferida, las dispersiones de pigmento catiónico se someten a una etapa de clasificación, tal como centrifugación, para retirar sustancialmente partículas que tienen un tamaño mayor de aproximadamente 1,0 micrómetros, preferiblemente mayor de aproximadamente 0,5 micrómetros. Además, la dispersión se purifica preferiblemente para retirar cualquier especie libre no deseada, tal como el agente de tratamiento que no ha reaccionado. Pueden usarse técnicas conocidas de ultrafiltración/diafiltración que usan una membrana o intercambio de iones para purificar la dispersión y retirar una cantidad sustancial de especies iónicas libres y especies no deseadas. Se prefiere también un intercambio opcional de contraiones con lo que los contraiones que forman parte del pigmento de color modificado superficialmente se intercambian o sustituyen con contraiones alternativos que utilizan técnicas de intercambio de iones conocidas tales como ultrafiltración, ósmosis inversa o columnas de intercambio de iones y similares. Dichos métodos de clasificación y purificación adicionales se describen con más detalle en la solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/240.291, presentada el 29 de enero de 1999.

El pigmento catiónico de la presente invención puede usarse en composiciones acuosas o basadas en disolvente que contienen opcionalmente pigmentos convencionales. A continuación, lo relacionado con composiciones de tinta puede aplicarse de forma similar a otros sistemas líquidos incluyendo por ejemplo, recubrimientos, papeles, tintas, tóneres, adhesivos, látex, telas y fibras. Además, las Patentes de Estados Unidos N° 5.851.280; 5.837.045; 5.803.959; 5.672.198; 5.571.311; 5.630.868; 5.707.432; 5.803.959; 5.554.739; 5.698.016; 5.713.988; y las Publicaciones Internacionales N° WO 97/47697, WO 97/47699; WO 99/05575; describen la incorporación de negro de humo y/u otros pigmentos en recubrimientos, papel, tintas, telas y/o tóneres y similares que pueden aplicarse igualmente aquí para los pigmentos catiónicos de la presente invención.

Las composiciones de tinta que contienen el pigmento catiónico preparado por el proceso de la presente invención se han considerado adecuadas para usar en aplicaciones de formación de imágenes particularmente para usar en tintas para chorro de tinta. Dicha tinta y composiciones de tinta para chorro de tinta presentan preferiblemente mejores propiedades de formulación y estabilidad durante el almacenamiento. Además, las imágenes generadas a partir de dicha tinta y composiciones de tinta para chorro de tinta preferiblemente muestran una buena resistencia al agua e intensidad de color.

El pigmento catiónico de la presente invención está presente en la tinta acuosa o basada en disolvente o en la composición de tinta para chorro de tinta en una cantidad eficaz para proporcionar la calidad de imagen deseada, por ejemplo la densidad óptica, sin afectar perjudicialmente al rendimiento de la tinta. Típicamente, los pigmentos catiónicos estarán presentes en una cantidad que varía de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20%, preferiblemente de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 10%, con respecto al peso de la composición de tinta. Además, el pigmento catiónico típicamente es tan pequeño como sea posible para posibilitar una suspensión coloidal estable del pigmento en el vehículo líquido y para evitar la obturación de los canales de tinta y las boquillas cuando se usa en la aplicación de impresión deseada. Por ejemplo, un tamaño de partícula medio preferido del pigmento catiónico para usar en una impresora de chorro de tinta térmica generalmente es menor de 1,0 micrómetros, preferiblemente está en un intervalo de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 0,3 micrómetros. También, la estabilidad de la dispersión puede optimizarse mediante la elección apropiada del contra-anión y adicionalmente el contra-anión puede contribuir a controlar la viscosidad del sistema líquido, tal como la composición de tinta. Por ejemplo, puede obtenerse una viscosidad excelente cuando el contra-anión es fluoruro.

Las composiciones de tinta de la presente invención pueden prepararse utilizando técnicas convencionales conocidas por los especialistas en la técnica tales como combinar o mezclar el componente deseado en un medio acuoso o basado en disolvente adecuado. Cuando la tinta y las composiciones de tinta para chorro de tinta son sistemas de base acuosa, típicamente se usa una cantidad significativa de agua, preferiblemente agua desionizada o destilada. Por ejemplo, la cantidad de agua o medio similar generalmente está presente en una cantidad que varía de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 95%, preferiblemente de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 80%, basado en el peso de la tinta o composición de tinta para chorro de tinta.

La tinta y composiciones de tinta para chorro de tinta de la presente invención pueden tamponarse al pH deseado mediante la adición de una base adecuada, tal como hidróxido sódico, hidróxido de amonio, trietilamina, dimetiletanolamina y similares, o un ácido adecuado tal como ácidos minerales, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y similares. Además, puede añadirse un polímero que es soluble en la composición de tinta para mejorar la resistencia al agua, resistencia al frotado y/o resistencia al emborronamiento de las imágenes generadas a partir de las composiciones de tinta. Por "soluble" se entiende que el polímero se disolverá en el vehículo de la tinta para formar un sistema monofásico. Estos polímeros incluyen, por ejemplo, alcohol polivinílico, poliéster, poliéster melamina, copolímeros de estireno-ácido acrílico, copolímeros de estireno-ácido maleico, copolímeros de estireno-ácido maleico-acrilato de alquilo, copolímeros de estireno-ácido metacrílico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico-acrilato de alquilo, copolímeros de estireno-semi-éster maleico, copolímeros de vinil naftaleno-ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno-ácido maleico y sales de los mismos. Los polímeros adicionales incluyen polivinilimidazol, derivados de polivinilimidazol, copolímeros de vinilimidazol, derivados de copolímeros de vinilimidazol, polivinilpiridina, derivados de polivinilpiridina, copolímeros de vinilpiridina, derivados de copolímeros de vinilpiridina, polietilenimina, derivados de polietilenimina y mezclas de los mismos como se describe en la Publicación PCT N° 96/18688.

Los aditivos adecuados pueden incorporarse generalmente a la tinta o composición de tinta de chorro de tinta para conferir numerosas propiedades deseadas, manteniendo la estabilidad de las composiciones. Por ejemplo, puede usarse un tensioactivo o polímero adecuado para potenciar adicionalmente la estabilidad coloidal del pigmento coloreado en la composición de tinta. Otros aditivos se conocen bien en la técnica e incluyen humectantes, biocidas, aglutinantes, aceleradores del secado, penetradores y similares. Los ejemplos de humectantes incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerina, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, alcanodiolos, amidas, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes, organosulfuros, organosulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, 2-pirrolidona, derivados de éter, amino alcoholes y cetonas. La cantidad de un aditivo particular variará dependiendo de diversos factores, aunque generalmente está presente en una cantidad que varía entre el 0% y el 40%, preferiblemente entre el 0,1% y 10%, aunque la cantidad puede estar fuera de este intervalo. Ciertos contra-aniones, tales ácidos polihidroxilados pueden servir como humectantes también cuando están asociados con el pigmento. Esta ventaja evita el uso de humectantes libres en las composiciones.

Las imágenes impresas pueden generarse a partir de la tinta o composiciones de tinta para chorro de tinta de la presente invención incorporando dichas composiciones en un aparato de impresión adecuado, y generando una imagen sobre un sustrato. Las impresoras de chorro de tinta adecuadas incluyen, por ejemplo, impresoras térmicas, impresoras piezoeléctricas, impresoras continuas, impresoras de válvula y similares. De forma similar, puede emplearse cualquier sustrato adecuado incluyendo papeles normales, papeles aglomerados, papeles recubiertos, materiales para transparencias, materiales textiles, plásticos, películas poliméricas, sustratos inorgánicos y similares.

Como se ha indicado anteriormente, los pigmentos catiónicos de la presente invención pueden usarse en otros sistemas acuosos o basados en disolvente incluyendo, aunque sin limitación, recubrimientos, pinturas, papeles, adhesivos, látex, tóneres, telas y fibras. Por ejemplo, los sistemas acuosos o basados en disolvente pueden prepararse combinando o mezclando el pigmento catiónico con resinas adecuadas tales como resinas alquídicas, acrílicos, poliéster, silicatos, uretanos, epoxis y similares.

A continuación se proporcionan ilustraciones no limitantes de la presente invención.

#### Ejemplo 1

##### *Preparación de un Pigmento Catiónico*

Una solución de 13,02 g de nitrito de N-(4-aminofenil)piridinio en 188 ml de agua desionizada se combinó en una mezcladora de reacción adecuada con 100 g de un negro de humo que tenía un área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g y un DBPA de 117 ml/100 g y la mezcla resultante se calentó a 70°C. A esto se le añadieron 37,8 ml de ácido nítrico al 10% y se continuó mezclando a 70-80°C durante 2-3 horas. Durante este tiempo, se liberaron burbujas según se formaba la sal de diazonio N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>2+</sup> y reaccionaba con el negro de humo. La dispersión resultante se centrifugó en primer lugar con una centrifuga continua Carr a una fuerza G de aproximadamente 15.000 y a un caudal de aproximadamente 600 ml/minutos y después se purificó por ultrafiltración/diafiltración hasta que el permeado se hizo incoloro y se filtró a 0,5 micrómetros. El producto de pigmento catiónico tenía unidos grupos -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> y el contra-anión correspondiente era NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Los pigmentos catiónicos con los contra-aniones descritos en la Tabla 1 se prepararon usando uno de los siguientes métodos.

## ES 2 295 023 T3

5      *Método A:* la dispersión de pigmento catiónico se hizo pasar a través de una columna de vidrio de 2,54 cm (1") que contenía resina de intercambio de aniones IRA402(OH) para producir su forma hidróxido correspondiente. A esto se le añadió un equivalente del ácido de contra-anión deseado. Por ejemplo, 200 g de dispersión al 15% del pigmento catiónico del Ejemplo 3 se hicieron pasar a través de una columna que contenía 60 ml de la resina de intercambio aniónico. El eluyente resultante se recogió y después se añadieron gota a gota 179,8 mg de ácido fórmico al 95% a 92,77 gramos del eluyente mientras se agitaba para dar el producto del Ejemplo 17. Otros ejemplos se prepararon de forma similar, con la excepción de que se variaron los tipos o cantidades de ácido dependiendo del contra-anión deseado para la dispersión de pigmento.

10      *Método B:* la resina de intercambio de aniones IRA402(OH) se activó en primer lugar con el contra-anión correspondiente de interés (usando una solución acuosa al 10% de la sal sódica del contra-anión deseado). La resina activada se usó después para intercambiar aniónicamente la dispersión de pigmento catiónico utilizando una columna o un método de intercambio discontinuo.

15      Las distribuciones de tamaños de partículas de los pigmentos catiónicos se midieron usando un analizador de partículas ultrafinas MICROTRAC® (disponible en Honeywell, Minneapolis, Minnesota). Se usaron las siguientes condiciones: partículas no transparentes, no esféricas; densidad de partícula 1,86 g/m<sup>3</sup>; agua como líquido dispersante; tiempo de ejecución seis minutos.

### 20      Ejemplo 2

#### *Preparación de un Pigmento Catiónico*

25      Una solución de 9,55 g de nitrito de N-(4-aminofenil)piridinio en 191 ml de agua desionizada se combinó en una mezcladora de reacción adecuada con 100 g de negro de humo que tenía un área superficial de 200 m<sup>2</sup>/g y un DBPA de 117 ml/100 g y la mezcla resultante se calentó a 70°C. A esto se le añadieron 27,7 ml de ácido nítrico al 10% y se continuó mezclando a 70-80°C durante 2-3 horas. Durante este tiempo, se liberaron burbujas según se formaba la sal de diazonio N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>2+</sup> y reaccionaba con el negro de humo. La dispersión resultante se centrifugó en primer lugar como en el Ejemplo 1 y después se purificó por ultrafiltración/diafiltración hasta que el permeado se hizo incoloro y se filtró a 0,5 micrómetros. El producto de pigmento catiónico tenía unidos grupos -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> y el contra-anión correspondiente era NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

30      Los pigmentos catiónicos con los contra-aniones descritos en la Tabla 1 se prepararon usando el Método A o el Método B como se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior.

35      Las distribuciones de tamaños de partículas de los pigmentos catiónicos se midieron usando el mismo procedimiento indicado en el Ejemplo 1 y se ilustran en la Tabla 2.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65



TABLA 1

Propiedades Físicas para Dispersiones de Pigmento Catiónico						
Ejemplo	Preparada a partir del Ejemplo 1 ó 2	Contra-anión (Método)*	% de Sólidos	pH	Viscosidad (cP)	Tensión Superficial (dinas/cm)
1	N/A	Nitrato	15	4,2	3,95	75
2	N/A	Nitrato	15	5,5	3,9	73,8
3	1	Acetato (B)	12	4,8	2,76	74,8
4	1	D-gluconato (B)	14	4,25	2,44	75,0
5	2	Acetato (B)	15	5,2	3,38	75,5
6	2	Fluoruro (B)	15	4,75	2,96	77,0
7	2	Cloruro (B)	15	5,5	4,85	76,2
8	2	Bromuro (B)	15	4,61	5,0	76,6
9	2	Yoduro (B)	15	4,2	7,86	76,2
10	2	Isetionato (B)	15	3,94	3,17	76,3
11	2	D-glucuronato (A)	7,5	2,75	n.d.	74,3
12	2	L-ascorbato (A)	7,5	3,25	n.d.	74,5
13	2	Lactato (A)	7,5	3,0	n.d.	74,9
14	2	Benzoato (A)	7,5	3,9	n.d.	76,0
15	2	2-Furoato (A)	7,5	3,25	n.d.	75,8
16	2	D-Gluconato (A)	7,5	2,79	n.d.	76,0
17	2	Formiato (A)	14	3,01	3,66	75,7
18	2	MEEA (A)	13,4	2,7	3,44	n.d.
19	2	PEG1 (A)	13,4	6,35	3,5	n.d.
<b>Abreviaturas:</b> MEEA: ácido 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)acético (Aldrich Chem.); PEG1: mono-metil éter de monocarboximetil éter de poli(etilenglicol)(750) (Polysciences, Inc.); n.d.: no determinado.						

Los ejemplos 1-10 y 17-19 de la Tabla 1 ilustran cómo la viscosidad puede variar variando el contra-anión. Las medidas de viscosidad, a aproximadamente el 15% de contenido de sólidos de cada dispersión respectiva, demuestran que el fluoruro ofrece la menor viscosidad de dispersión. En la medida en la que las tintas para chorro de tinta de baja viscosidad son deseables especialmente en cabezales de impresión térmicos por goteo por demanda, las dispersiones de pigmento de baja viscosidad son muy útiles. A partir de los datos mostrados puede apreciarse que los ejemplos 5 (acetato), 6 (fluoruro) y 10 (isetionato) muestran una viscosidad mejorada comparado con nitrato (es decir, comparado con el Ejemplo 2).

TABLA 2

<b>Distribución de Tamaños de Partículas de Dispersiones de Negro de Humo Catiónico</b>		
<b>Ejemplo</b>	<b>UPA mV (micrómetros)</b>	<b>UPA 100% (micrómetros)</b>
1	0,1237	0,4088
2	0,1239	0,3437
3	0,1432	0,3437
4	0,1279	0,2891
5	0,1387	0,4088
6	0,1423	0,4088
7	0,1296	0,3437
8	0,1324	0,3437
9	0,134	0,4088
10	0,1344	0,3437
11	0,137	0,4861
12	0,1186	0,3437
13	0,1347	0,5781
14	0,1151	0,3437
15	0,1431	0,3437
16	0,1453	0,4861
17	0,1283	0,4088
18	0,1411	0,4088
19	0,1568	0,5781
□ Las distribuciones de tamaños de partículas se determinaron utilizando las condiciones proporcionadas en el Ejemplo 1.		

Los pigmentos catiónicos de la presente invención se dispersaban fácilmente en un medio acuoso y presentaban un buen matiz de color.

#### Ejemplo 3

##### *Preparación de Tintas para Chorro de Tinta*

Las diversas dispersiones de pigmento de negro de humo catiónicas de los Ejemplos 1-19 (los pigmentos se añadieron a agua destilada para formar una dispersión acuosa) se formularon para proporcionar una tinta de chorro de tinta que tenía los siguientes componentes en peso: 5% de pigmento catiónico, 7,0% de glicerol, 7% de trimetilolpropano, 5% de di(etilenglicol) y el resto agua destilada.

La tinta resultante se usó para generar impresión negra sobre una clase de papel convencional (Xerox 4024 dp N° 20, Fox Bond con 25% de algodón y papeles Canon NSK, NDK, KG y ND). Los valores para Densidad Óptica, resistencia al agua y agudeza de borde se midieron y/u observaron y se ilustran en la Tabla 3. La Densidad Óptica (DO) se determinó mediante un densitómetro Macbeth RD 915S (disponible en Gretagmacbeth LLC, New

## ES 2 295 023 T3

Windsor, NY) siguiendo un procedimiento ANSI CGATS,4-1993. La resistencia al agua (WF) se determinó poniendo en primer lugar la tinta a un ángulo de aproximadamente 45°, lanzando 25 ml de agua a intervalos de tiempo predeterminados (1 minuto después de la impresión, 5 minutos después de la impresión, etc.) y observando cualquier pérdida de color. Se consideró que la impresión era resistente al agua en el momento en el que la escorrentía de la tinta lanzada era transparente. La agudeza de borde o emborronamiento entre colores se determinó cualitativamente por observación de un patrón de ensayo impreso en el que la tinta de chorro de pigmento de la presente invención se imprime directamente adyacente a una tinta de chorro basada en tinte convencional (preferiblemente amarillo). Después de la impresión, se estudió el borde que define la interfaz entre estas dos tintas impresas para determinar cualquier emborronamiento observable y/o penetración de una tinta en la otra. Si no se observaba emborronamiento entre colores se consideraba "E", emborronamiento entre colores mínimo: "G", un emborronamiento entre colores significativo: "F".

TABLA 3\*

Ejemplo	DO	WF**	Agudeza de borde**
1	1,32	F	E
2	1,47	G	E
3	1,30	F	E
4	1,29	G	E
5	1,43	G	E
6	1,43	G	E
7	1,44	G	E
8	1,46	G	E
9	1,49	G	E
10	1,44	G	E
11	1,48	E	E
12	1,47	E	E
13	1,43	G	E
14	1,48	E	E
15	1,44	E	E
16	1,44	G	E
17	1,48	G	E
18	1,42	E	E
19	1,49	G	E
<p>* Valores medios obtenidos en 6 tipos de papel: Xerox 4024 DP Nº 20; Fox River Bond con 25% de algodón, y Canon NSK, NDK, KG y ND.</p> <p>**F = regular, G = bueno, E = excelente</p>			

Se entenderá a partir de los Ejemplos de la Tabla 3 que se obtuvieron una DO y agudeza de borde excelentes cuando se usaron todos los ejemplos mostrados para preparar tinta para chorro de tinta. Se observaron mejoras en la resistencia al agua comparado con los ejemplos de nitrato en los ejemplos 11, 12, 14, 15 y 18.

## ES 2 295 023 T3

Las tintas que contenían los pigmentos catiónicos como se describe en este documento demostraron una alta agudeza de borde, una alta densidad óptica, tiempos de secado rápidos, alta resistencia al agua, excelente estabilidad al decapado y buena resistencia al emborronamiento.

5 Los pigmentos catiónicos de la presente invención proporcionaron también, incluso en una formulación no optimizada, buenas propiedades de impresión y una alternativa atractiva a los productos coloreados de tinta y pigmento disponibles en el mercado. Las tintas para chorro de tinta resultantes produjeron una impresión en negro estéticamente agradable.

10 Como se ha indicado anteriormente, los pigmentos catiónicos preparados mediante el proceso de la presente invención pueden ser útiles en una amplia variedad de aplicaciones acuosas o basadas en disolvente y, en particular, en composiciones de tinta para proporcionar el color e intensidad deseados. A diferencia de los pigmentos convencionales, el pigmento coloreado modificado superficialmente se dispersa fácilmente en el vehículo líquido deseado. Además, el pigmento coloreado modificado superficialmente es coloidalmente estable en el vehículo líquido y no requiere molienda convencional ni la ayuda de un dispersante. El pigmento coloreado modificado superficialmente sólo  
15 requiere mezcla o agitación a baja cizalla en el vehículo líquido.

La descripción anterior de las realizaciones preferidas de la presente invención se ha presentado con propósitos de ilustración y descripción. No pretende ser exhaustiva o limitar la invención a la forma precisa descrita, y son posibles modificaciones y variaciones a la luz de los contenidos anteriores, o pueden adquirirse de la práctica de la presente invención. Las realizaciones se eligieron y describieron para explicar los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir a un especialista en la técnica utilizar la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones que son adecuadas para el uso particular contemplado. Se pretende que la invención esté definida por las reivindicaciones adjuntas a este documento, y sus equivalentes.  
20  
25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

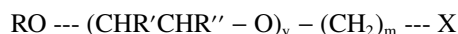
1. Un pigmento catiónico que comprende un pigmento que tiene al menos un grupo orgánico, en el que dicho grupo orgánico comprende: a) al menos un grupo aromático, al menos un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$ , o ambos; y b) al menos un grupo iónico cargado catiónicamente, al menos un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente o ambos, y un contra-anión correspondiente, donde dicho contra-anión correspondiente es fluoruro, un mono-carboxilglicol o mono-sulfoglicol, un mono-sulfinatoglicol, un mono-sulfatoglicol o mezclas de los mismos, o se forma a partir de al menos un hidroxiaácido, ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico aromático, ácido sulfínico aromático, hidrogenosulfonato aromático o mezclas de los mismos.

2. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un hidroxiaácido es un ácido hidroxicarboxílico, un ácido polihidroxicarboxílico, un ácido hidroxisulfónico, un ácido polihidroxisulfónico, un ácido hidroxisulfínico, un ácido polihidroxisulfínico, un hidroxihidrogenosulfato, un polihidroxihidrogenosulfato o mezclas de los mismos.

3. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho contra-anión es un hidroxialquil carboxilato, un polihidroxialquil carboxilato, un hidroxialquil sulfonato, un polihidroxialquil sulfonato, un hidroxialquil sulfinato, un polihidroxialquil sulfinato, un hidroxialquil sulfato, un polihidroxialquil sulfato, o mezclas de los mismos.

4. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho contra-anión es un mono carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato- o mono-sulfato polietilenglicol, un mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato- o mono-sulfato polipropilenglicol, un mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato-, o mono-sulfato polipropilenglicol; un mono-carboxi-, mono-sulfo-, mono-sulfinato-, mono-sulfato propilenglicol o mezclas de los mismos.

5. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho contra-anión tiene la fórmula:



en la que R es hidrógeno, al menos un grupo alquilo o al menos un grupo arilo; R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo metilo; y es un número entero de 1 a 500; m es un número entero de 1 a 12; y X es  $-CO_2^-$ ,  $-SO_3^-$ ,  $-OSO_3^-$ ,  $-SO_2^-$  y mezclas de los mismos.

6. El pigmento catiónico de la reivindicación 5, en el que y es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 y m es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.

7. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho contra-anión es un carboxilato aromático, un sulfonato aromático, un sulfinato aromático, un sulfato aromático o mezclas de los mismos.

8. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho pigmento es blanco, azul, negro, marrón, cian, verde, violeta, magenta, rojo, naranja, amarillo, matices de los mismos, tonalidades de los mismos o mezclas de los mismos.

9. El pigmento catiónico de la reivindicación 8, en el que dicho pigmento negro es negro de humo.

10. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho grupo iónico o ionizable es una sal de amonio cuaternario; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria, una sal de piridinio; derivados de los mismos o mezclas de los mismos.

11. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho grupo orgánico es  $-C_6H_4N(CH_3)_3^+Y^-$ ,  $-C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+Y^-$ ,  $-C_6H_4(NC_5H_5)^+Y^-$ ,  $(C_5H_4N)C_2H_5^+Y^-$ ,  $-C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+Y^-$ ,  $-(C_5H_4N)CH_3^+Y^-$ , y  $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+Y^-$ , en las que  $Y^-$  es el contra-anión correspondiente.

12. El pigmento catiónico de la reivindicación 1, en el que dicho grupo orgánico está unido a la superficie de dicho pigmento coloreado en una cantidad suficiente para mejorar la dispersabilidad de dicho pigmento coloreado modificado superficialmente en un medio líquido.

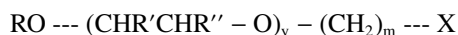
13. Una composición de tinta que comprende al menos un pigmento catiónico de la reivindicación 1 y al menos un vehículo líquido.

14. La composición de tinta de la reivindicación 13 en la que dicho al menos un hidroxiaácido es un ácido hidroxicarboxílico, un ácido polihidroxicarboxílico, un ácido hidroxisulfónico, un ácido polihidroxisulfónico, un ácido hidroxisulfínico, un ácido polihidroxisulfínico, un hidroxihidrogenosulfato, un polihidroxihidrogenosulfato o mezclas de los mismos.

15. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicho contra-anión es un hidroxialquil carboxilato, un polihidroxialquil carboxilato, un hidroxialquil sulfonato, un polihidroxialquil sulfonato, un hidroxialquil sulfinato, un polihidroxialquil sulfinato, un hidroxialquil sulfato, un polihidroxialquil sulfato o mezclas de los mismos.

## ES 2 295 023 T3

16. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicho contra-anión tiene la fórmula:



5

en la que R es hidrógeno, al menos un grupo alquilo o al menos un grupo arilo; R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo metilo; y es un número entero de 1 a 500; m es un número entero de 1 a 12; y X es  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_2^-$  y mezclas de los mismos.

10 17. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicho pigmento es blanco, azul, negro, marrón, cian, verde, violeta, magenta, rojo, naranja, amarillo, matices de los mismos, tonalidades de los mismos o mezclas de los mismos.

15 18. La composición de tinta de la reivindicación 17, en la que dicho pigmento negro es negro de humo.

19. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicho grupo iónico o ionizable es una sal de amonio cuaternario; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; una sal de piridinio; derivados de los mismos; o mezclas de los mismos.

20 20. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicho grupo orgánico es  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Y}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Y}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)^+\text{Y}^-$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{C}_2\text{H}_5^+\text{Y}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)^+\text{Y}^-$ ,  $-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_3^+\text{Y}^-$ , y  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Y}^-$ , donde  $\text{Y}^-$  es el contra-anión correspondiente.

25 21. La composición de tinta de la reivindicación 13, en la que dicha composición de tinta es una composición de tinta para chorro de tinta.

22. La composición de tinta de la reivindicación 21, en la que dicho pigmento es blanco, azul, negro, marrón, cian, verde, violeta, magenta, rojo, naranja, amarillo, matices de los mismos, tonalidades de los mismos, o mezclas de los mismos.

30 23. El pigmento catiónico de la reivindicación 21, en el que dicho pigmento negro es negro de humo.

24. Un método de preparación del pigmento catiónico de la reivindicación 1 que comprende las etapas de:

35 a) preparar una dispersión de pigmento que tiene al menos un grupo orgánico, donde dicho grupo orgánico comprende: a) al menos un grupo aromático, al menos un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ , o ambos; y b) al menos un grupo iónico cargado catiónicamente, al menos un grupo ionizable que puede cargarse catiónicamente o ambos, y un contra-anión correspondiente;

40 b) intercambiar dicho contra-anión correspondiente de dicha dispersión de pigmento con hidróxido;

45 c) añadir un equivalente de hidroxiaácido; un equivalente de ácido que comprende al menos un mono-carboxiglicol, mono-sulfoglicol, un mono-sulfinatoglicol, un mono-sulfatoglicol o mezclas de los mismos; o un equivalente de ácido que comprende al menos un ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico aromático, ácido sulfinico aromático, hidrogenosulfato aromático, o mezclas de los mismos a dicha dispersión de pigmento para producir un pigmento catiónico con el contra-anión correspondiente de dicho hidroxiaácido o dicho ácido.

50

55

60

65