

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 070**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

C09B 48/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2006 E 06830164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1966330**

54 Título: **Dispersiones de pigmento no acuosas usando sinergistas de dispersión**

30 Prioridad:

28.11.2005 EP 05111358

15.12.2005 US 750577 P

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

13.05.2013

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS NV (100.0%)

SEPTESTAAT 27

2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:

DEROOVER, GEERT

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 403 070 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de pigmento no acuosas usando sinergistas de dispersión.

5 **Campo de la invención**

La invención hace referencia a dispersiones y tintas de inyección de dicetopirrolopirrol estables usando sinergistas de dispersión específicos.

10 **Antecedentes de la invención**

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

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

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

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

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

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

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

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

El documento **US 4057436** (ICI) describe dispersiones de pigmentos en líquidos orgánicos usando agentes dispersantes poliméricos o resinosos en presencia de una sal de amonio sustituida de un ácido coloreado en el que existen entre 16 y 60 átomos de carbono contenidos en al menos 3 cadenas unidas al átomo N del ión de amonio sustituido.

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

5 Aunque estos sinergistas de dispersión funcionan bien con algunos pigmentos, no ofrecen una calidad de dispersión aceptable en muchos otros pigmentos en medios no acuosos. Este es el caso de los pigmentos de dicetopirrolopirrol, para los que es difícil obtener dispersiones de pigmento no acuosas estables, especialmente tintas de inyección no acuosas estables.

10 El documento **US 6821334** (DAINICHISEIKA COLOR) describe una modificación de la superficie de los pigmentos de dicetopirrolopirrol C.I. Pigment Red 254 y C.I. Pigment Red 255. Las partículas sulfonadas son fácilmente dispersables como una dispersión de pigmento acuosa, pero no se proporcionan detalles sobre su rendimiento en dispersiones de pigmento no acuosas.

15 El documento **US 20040122130** (CHANG ET AL.) describe una composición de tinta de inyección de tipo pigmento curable por radiación que contiene el pigmento de tipo Pigment Red 254 pero la tinta requiere la presencia de agua y un tensioactivo reactivo.

20 El documento **EP 224445 A** (CIBA) describe dispersiones de pigmentos de pirrolopirrol que incluyen con sinergistas de dispersión que comprenden grupos ácido sulfónico, grupos carboxilo, grupos fosfato y sales de los mismos en el anillo fenilo del pigmento de pirrolopirrol del que deriva.

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

El documento **JP 2003346926** (TOYO INK) describe un tinte sensibilizador para conversión fotoeléctrica usado en una celda de conversión fotoeléctrica sensibilizada para tinte en la que el tinte sensibilizador es un compuesto de dicetopirrolopirrol sustituido en ambos átomos de nitrógeno con un resto orgánico monovalente.

30 En el documento **JP 01217077** (TOYO INK) se describe una composición de pigmento que tiene excelentes características de no agregación y capacidad de flujo y que contiene un pigmento de dicetopirrolopirrol y un derivado de quinacridona específica en una proporción específica.

35 En el documento **JP 03009961** (TOYO INK) se describe una composición de pigmento que tiene excelentes características de no agregación y capacidad de flujo añadiendo una cantidad específica de un pigmento de dicetopirrolopirrol y de un derivado de quinacridona específica.

40 Para una calidad de imagen consistente, las tintas de inyección requieren una estabilidad de dispersión que permita soportar altas temperaturas (por encima de 60 °C) durante el transporte de la tinta hasta los usuarios, realizar una eyección de tintas a temperaturas elevadas y tolerar cambios en el medio de dispersión de la tinta de inyección durante su utilización, como por ejemplo la evaporación del disolvente y el aumento de concentraciones de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

45 Por lo tanto, es muy deseable preparar tintas de inyección pigmentadas usando pigmentos de dicetopirrolopirrol en un medio no acuoso que muestran una alta calidad y estabilidad de dispersión.

Objetos de la presente invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones de pigmento de dicetopirrolopirrol no acuosas que muestran una alta calidad y estabilidad de dispersión.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar tintas de inyección no acuosas de pigmento de dicetopirrolopirrol que permiten producir imágenes de gran calidad de imagen que tienen una alta densidad óptica.

55 Otros objetos de la invención se harán evidentes de la siguiente descripción.

Resumen de la presente invención

60 Sorprendentemente, se ha descubierto que se obtuvieron dispersiones de pigmento de dicetopirrolopirrol no acuosas de alta calidad y estabilidad de dispersión usando un derivado de quinacridona que contiene un grupo carboxilo.

65 Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de dicetopirrolopirrol, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión en un medio de dispersión, caracterizada por que el sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona que contiene al menos un grupo ácido o una sal del mismo y que el sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona sustituido sobre sólo uno de los dos átomos de nitrógeno de la estructura de cromóforo básica de quinacridona por

dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo.

Divulgación de la presente invención

5 Definiciones

El término "colorante", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

10 El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

15 El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l en este medio.

El término "C.I." se utiliza en la presente solicitud como una abreviatura de *Colour Index* (Índice de Color).

20 El término "radiación actínica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

25 El término "factor de separación espectral", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción de la absorbancia máxima A_{\max} (medida en una longitud de onda λ_{\max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} (determinada en una longitud de onda superior λ_{ref}).

La abreviatura "SSF" (siglas en inglés), tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al factor de separación espectral.

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

35 El término "grupo carboxilo", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al grupo funcional del ácido carboxílico, es decir $-\text{COOH}$. El grupo carboxilo también se conoce como grupo carboxi.

Dispersiones de pigmento

40 La dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención contiene al menos tres componentes : (i) un pigmento de dicetopirrolpirrol, (ii) un dispersante polimérico y (iii) un sinergista de dispersión. Los componentes están presentes en un medio de dispersión líquido no acuoso.

45 El término "líquido no acuoso" se refiere a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, en ocasiones, una pequeña cantidad, generalmente inferior al 5% en peso de agua con respecto al peso total de la dispersión pigmentada, puede estar presente. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, tal como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que las dispersiones pigmentadas no acuosas sean inestables, preferiblemente el contenido de agua es inferior al 1% en peso con respecto al peso total del medio de dispersión y, más preferiblemente, no hay nada de agua presente.

50 La dispersión pigmentada no acuosa de la presente invención puede también contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

55 En una realización preferida, la dispersión pigmentada no acuosa es una tinta de inyección no acuosa. La tinta de inyección no acuosa puede contener al menos un humectante para prevenir la obturación de la boquilla, debido a su capacidad para reducir la velocidad de evaporación de la tinta.

60 La tinta de inyección no acuosa es preferiblemente una tinta de inyección seleccionada de entre el grupo que consiste en una tinta de inyección basada en un disolvente orgánico, una tinta de inyección basada en aceite y una tinta de inyección curable. La tinta de inyección curable es preferiblemente curable por radiación.

65 Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección es inferior a 100 mPa.s a 30°C. Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección es inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s, a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y una temperatura de eyección entre 10 y 70°C.

La tinta de inyección curable puede contener monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que posean diferentes

grados de funcionalidad como medio de dispersión. Puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o de funcionalidades más elevadas. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. La tinta de inyección curable puede incluir un catalizador denominado iniciador utilizado para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la dispersión de pigmento curable puede ser un iniciador Norrish tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador de fotoácido.

La tinta de inyección no acuosa es particularmente adecuada como tinta de inyección magenta en un conjunto de tintas de inyección no acuosas. Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK no acuosas puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y de baja densidad para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

Sinergistas de dispersión

La dispersión de pigmento no acuosa de la presente invención contiene al menos un derivado de quinacridona que contiene al menos un grupo ácido o una sal del mismo como sinergista de dispersión. Puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión con el fin de mejorar la estabilidad de dispersión.

El sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona sustituido sobre sólo uno de los dos átomos de nitrógeno de la estructura de cromóforo básica de quinacridona por al menos un grupo ácido o una sal del mismo. El pigmento C.I. Pigment Violet 19 representa la estructura de cromóforo básica de quinacridona.

Dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo puede ser un grupo ácido alcanoico, un grupo ácido alicíclico, un grupo ácido heterocíclico, un grupo ácido heteroaromático, un grupo ácido aromático o sales de los mismos.

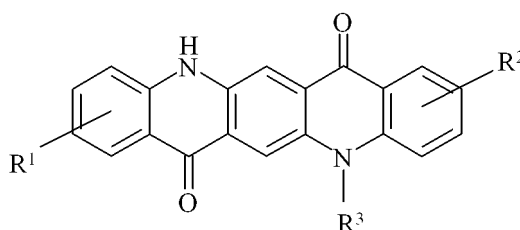
Preferiblemente, el grupo ácido aromático o una sal del mismo es un grupo ácido benzoico o una sal del mismo.

El sinergista de dispersión puede contener dos o más grupo ácidos, preferiblemente en posición meta- o para sobre un anillo de fenilo. Un grupo ácido aromático preferido o una sal preferida del mismo que comprende dos grupos carboxilo o sales de los mismos es un grupo ácido ftálico o una sal del mismo. Preferiblemente, el grupo ácido ftálico es un grupo ácido isoftálico.

También puede utilizarse de manera ventajosa una combinación de diferentes tipos de grupo ácidos. Por ejemplo, también puede utilizarse de manera ventajosa una combinación de un grupo carboxilo y un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fenólico.

Dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo puede enlazarse directamente a la estructura de quinacridona o puede enlazarse a través de un grupo de enlace que comprende 1 o más átomos de carbono. El grupo de enlace contiene preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización preferida, el grupo de enlace es una cadena lineal de 1 o más átomos de carbono, en la que algunos de los átomos de carbono pueden ser sustituidos por un heteroátomo, tal como un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de telurio. También es posible que algunos de los átomos de hidrógeno eventuales, unidos a un átomo de carbono, están sustituidos por un heteroátomo, tal como un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de halógeno, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

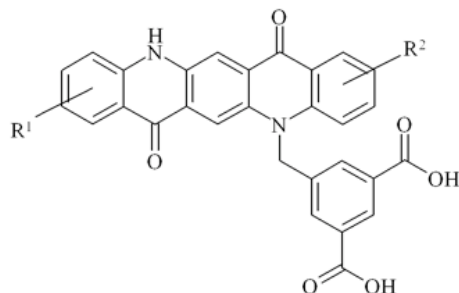
El sinergista de dispersión es preferiblemente un derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (A) :



Fórmula (A)

en la que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo y un átomo de halógeno, y R³ representa dicho al menos un grupo ácido.

- 5 En una realización preferida, el sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (I):



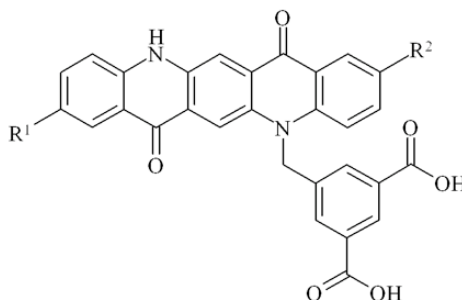
10

Fórmula (I)

en la que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo y un átomo de halógeno.

15

En una realización más preferida, el derivado de quinacridona corresponde a la Fórmula (II) :



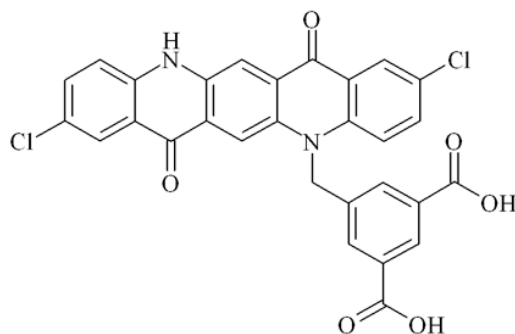
20

Fórmula (II)

en la que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo y un átomo de halógeno.

El derivado de quinacridona lo más preferido es:

25



Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (II) en la que R¹ y R² representan ambos un átomo de hidrógeno.

30

Otro derivado de quinacridona preferido es el derivado de quinacridona que corresponde a la Fórmula (II) en la que

R¹ y R² representan ambos un grupo metilo.

También puede utilizarse una mezcla de los derivados de quinacridona según la Fórmula (I) y uno o más sinergistas de dispersión para mejorar la calidad y estabilidad de dispersión.

5 Cuando el sinergista de dispersión contiene una sal de un grupo ácido, la carga del anión se compensa por un catión.

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

15 El catión es preferiblemente un catión orgánico. Un catión preferido es un grupo amonio y un grupo amonio sustituido. En una realización preferida, el catión se selecciona a partir de los cationes de amonio sustituidos descritos en los documentos US 4461647 (ICI), US 4057436 (ICI) y US 6641655 (AVECIA) incorporados como referencias a este documento.

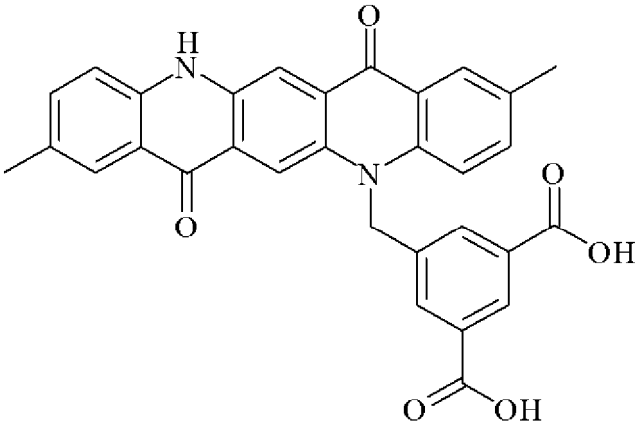
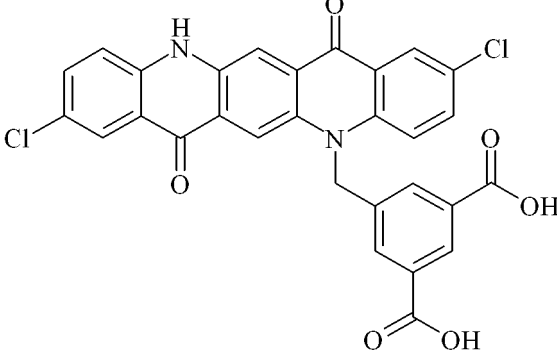
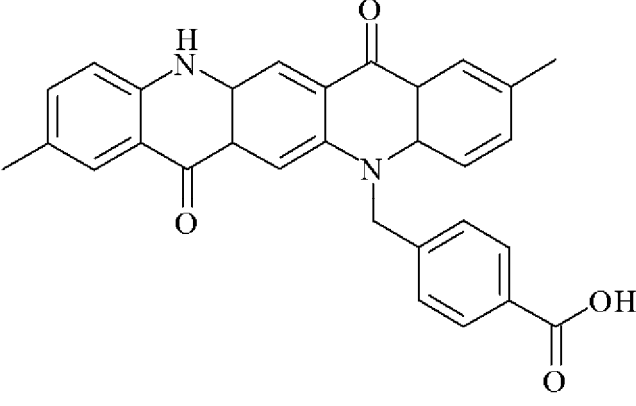
20 Los cationes particularmente preferidos incluyen los grupos de amonio sustituidos seleccionados de entre el grupo que consta de ⁺N(CH₃)₂(C₁₈H₃₇)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₈H₃₇), ⁺N(CH₃)₂(C₁₂H₂₅)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₂H₂₅), ⁺N(CH₃)₂(C₁₀H₂₁)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₁₀H₂₁), ⁺N(CH₃)₂(C₈H₁₇)₂, ⁺NH(CH₃)₂(C₈H₁₇), ⁺NH(C₈H₁₇)₃, ⁺NH(C₁₀H₂₁)₃, ⁺NH(C₁₂H₂₅)₃ y ⁺NH(C₁₈H₃₅)₃.

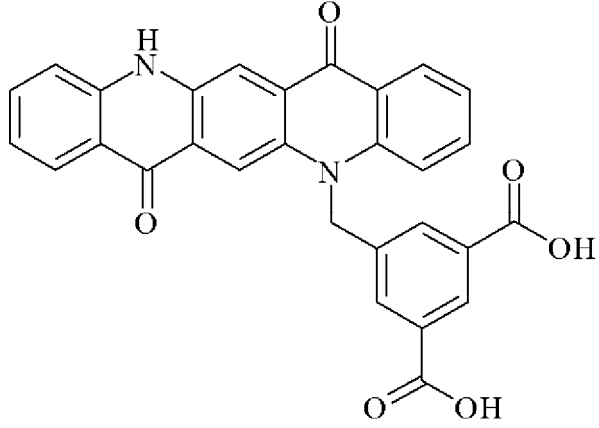
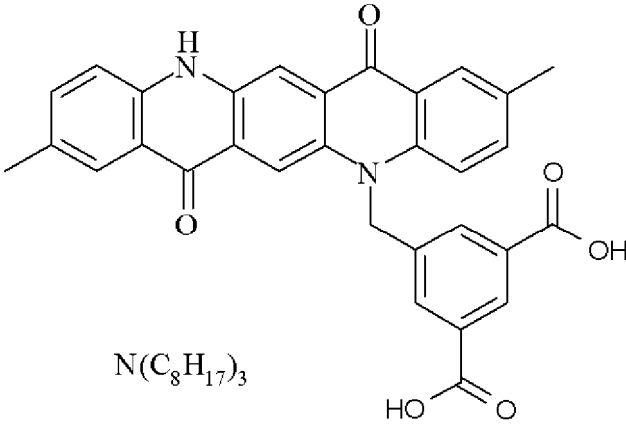
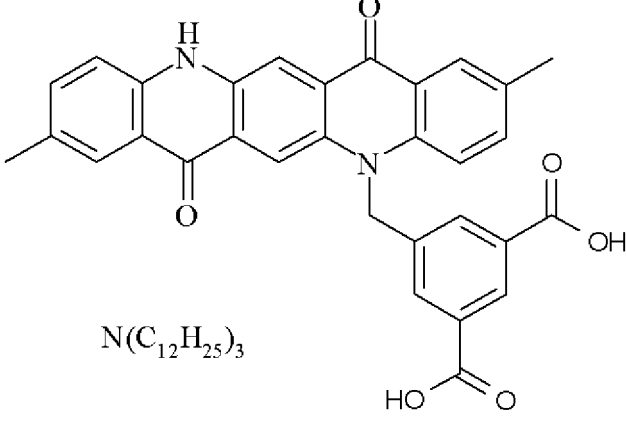
25 En una realización preferida,, dicho al menos un grupo ácido es un grupo carboxilo. Entre los sinergistas de dispersión adecuados se incluyen los descritos en la Tabla 1.

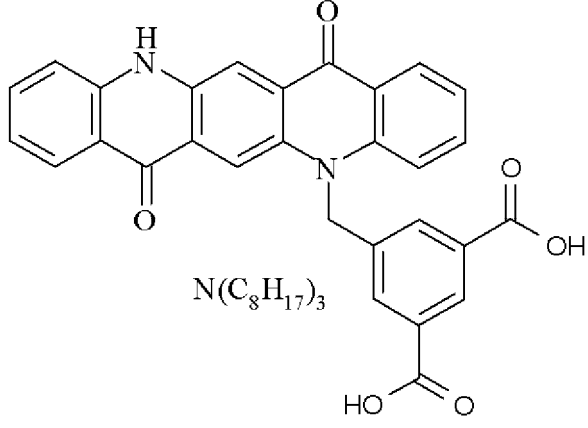
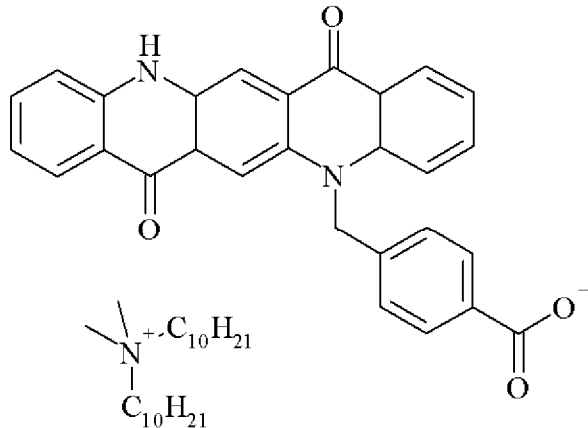
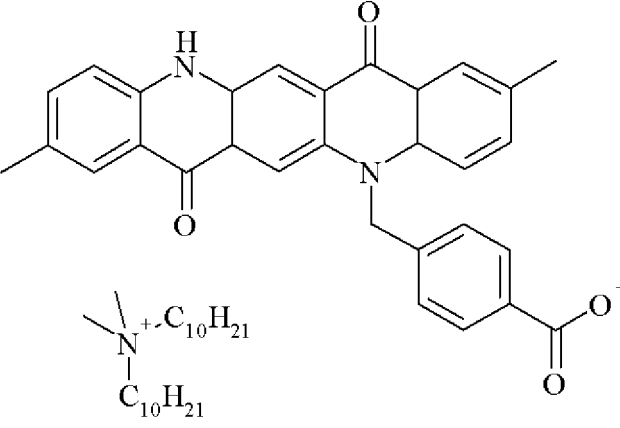
Tabla 1

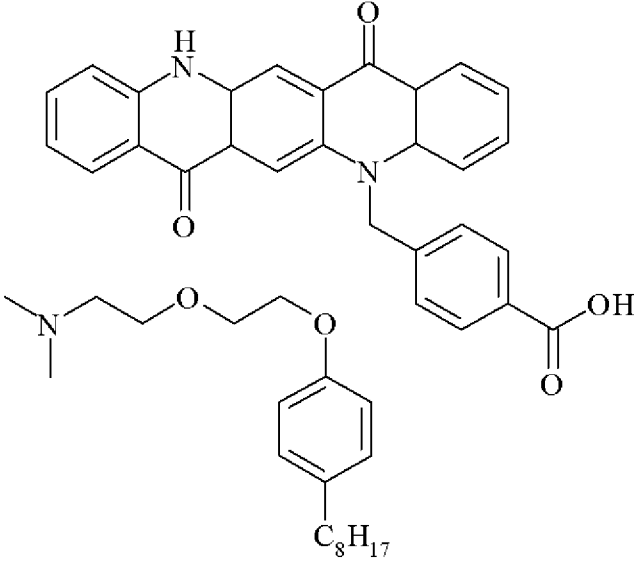
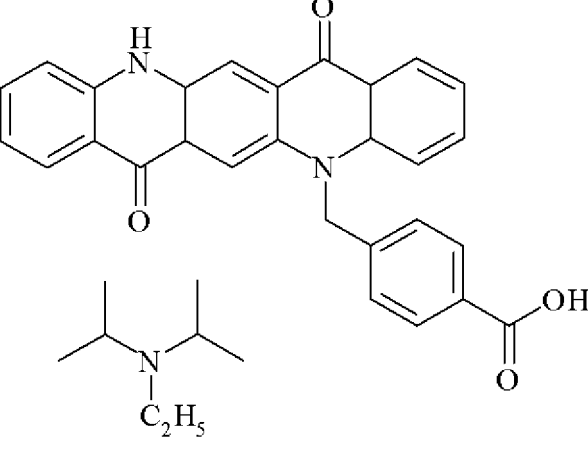
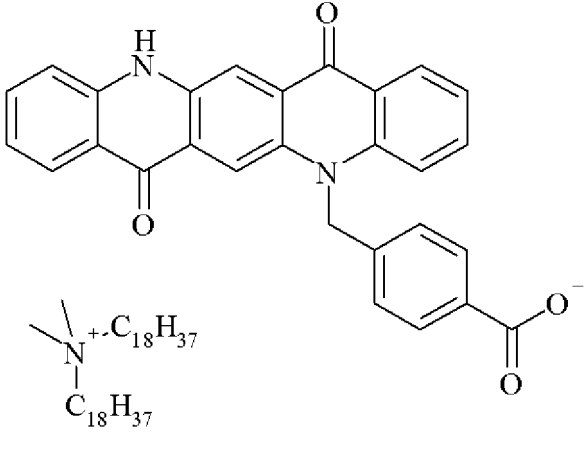
25

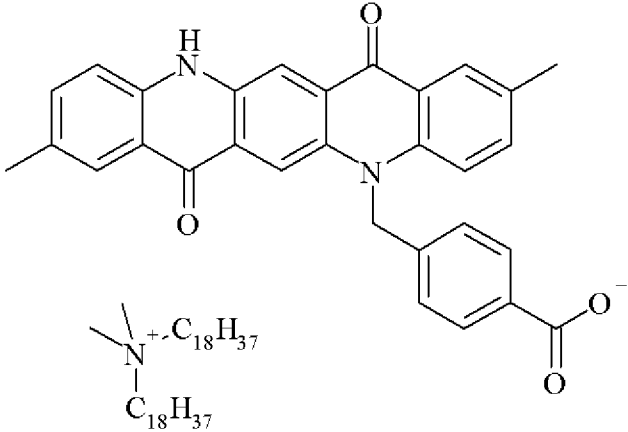
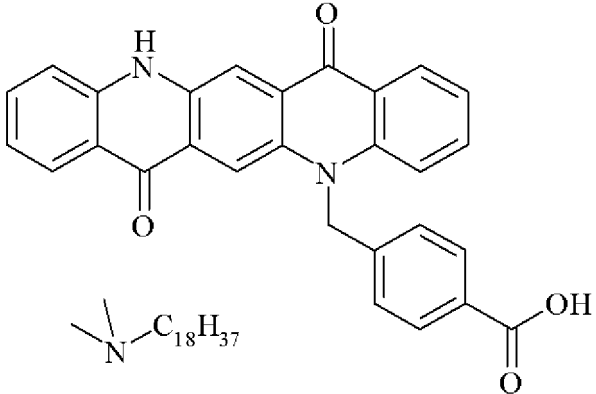
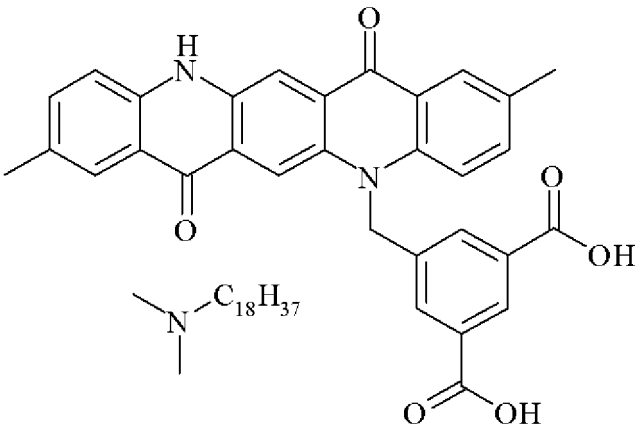
Sinergista de dispersión	Estructura química
QAD-1	

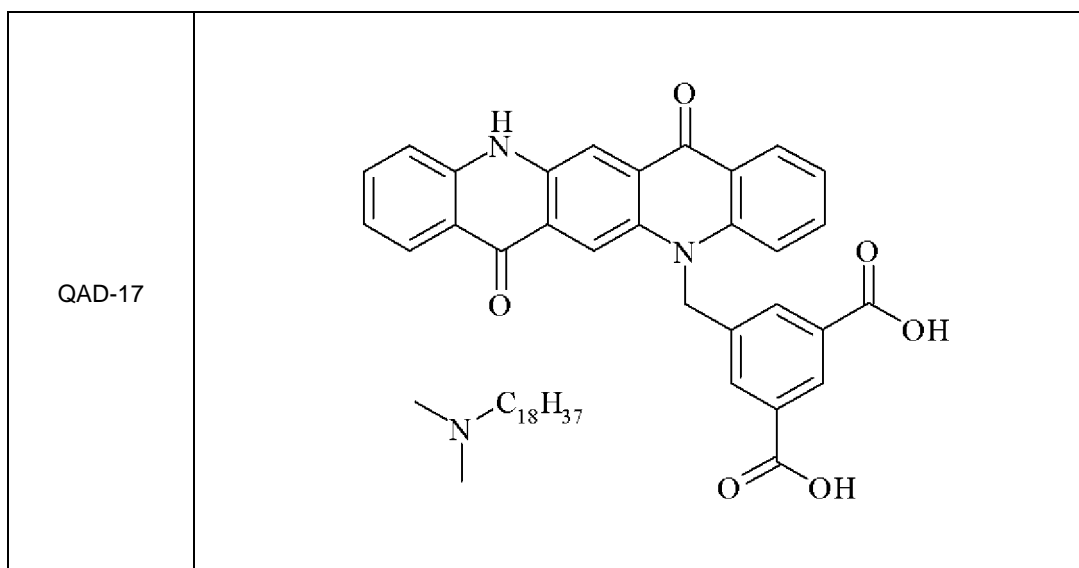
QAD-2	 <p>Chemical structure of QAD-2: A complex polycyclic molecule consisting of a central benzene ring fused to two quinoline-like systems. The left quinoline system has a methyl group at the 6-position and a carbonyl group at the 4-position. The right quinoline system has a methyl group at the 6-position and a carbonyl group at the 4-position. The central benzene ring is substituted at the 1-position with a methylene group (-CH₂-) which is further substituted with a para-substituted benzene ring. This para-substituted benzene ring has two carboxylic acid groups (-COOH) at the 1 and 4 positions.</p>
QAD-3	 <p>Chemical structure of QAD-3: Similar to QAD-2, but with two chlorine atoms (-Cl) at the 6-positions of the two quinoline systems. The rest of the structure, including the central benzene ring and the para-substituted benzene ring with two carboxylic acid groups, is identical to QAD-2.</p>
QAD-4	 <p>Chemical structure of QAD-4: Similar to QAD-2, but with a single methyl group at the 6-position of the left quinoline system. The right quinoline system is unsubstituted. The rest of the structure, including the central benzene ring and the para-substituted benzene ring with one carboxylic acid group, is identical to QAD-2.</p>

<p>QAD-5</p>	
<p>QAD-6</p>	 <p>$N(C_8H_{17})_3$</p>
<p>QAD-7</p>	 <p>$N(C_{12}H_{25})_3$</p>

<p>QAD-8</p>	
<p>QAD-9</p>	
<p>QAD-10</p>	

<p>QAD-11</p>	
<p>QAD-12</p>	
<p>QAD-13</p>	

<p>QAD-14</p>	
<p>QAD-15</p>	
<p>QAD-16</p>	



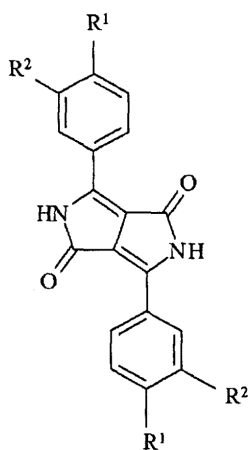
El grupo de amonio sustituido también puede representarse químicamente como una amina en la que el átomo de hidrógeno está unido al anión carboxilato. Este se ilustra mediante las estructuras QAD-6, QAD-7, QAD-8, QAD-11, QAD-12 y QAD-15 a QAD-17 de la Tabla 1.

5 Preferiblemente, el sinergista de dispersión se añade en una cantidad de entre el 0,1% en peso y el 20% en peso con respecto al peso del pigmento.

10 El sinergista debe ser adicional con respecto a la cantidad de dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debe determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

Pigmentos de dicetopirrolopirrol

15 El pigmento de color en la dispersión de pigmento de la presente invención es un pigmento de dicetopirrolopirrol. Preferiblemente, el pigmento de dicetopirrolopirrol se representa por la Fórmula (I) :



Fórmula (I)

en la que :

R1 y R2 se seleccionan independientemente de entre el grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo terc.-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano.

25 Los pigmentos de dicetopirrolopirrol particularmente preferidos son C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 81, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 o cristales mixtos de los mismos.

Entre los pigmentos de dicetopirrolopirrol adecuados se incluyen cristales mixtos de un pigmento de dicetopirrolopirrol y un pigmento de quinacridona. El pigmento de quinacridona puede seleccionarse entre los descritos por **HERBST, Willy, et al.** en el documento "Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications", 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769. Ejemplos adecuados de cristales mixtos de un pigmento de dicetopirrolopirrol y de un pigmento de quinacridona se describen en los documentos **EP 0277914 A** (CIBA), **US 4810304** (CIBA), **EP 0704496 A** (CIBA), **EP 0765919 A** (CIBA) y **EP 0794235 A** (CIBA) .

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

El tamaño medio de partícula del pigmento en una tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm , y lo preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm .

Preferiblemente, el pigmento de dicetopirrolopirrol se utiliza en la dispersión de pigmento no acuosa en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la dispersión de pigmento no acuosa.

Dispersantes

Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico;
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal); y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

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

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

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

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

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

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible;
- ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;

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

5

Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen:

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

10

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

15

Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros de bloque AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, *Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol.*, New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., Inst. Mater. Sci. pág. 511-518.

20

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. *Solution properties of branched macromolecules*. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P. J. *Molecular size distribution in three-dimensional polymers*. VI. *Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units*. *Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol. 74, pág. 2718-1723.

25

30

Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.

35

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

40

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

45

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

50

Los dispersantes copoliméricos alternados adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).

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

55

Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT).

60

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

65

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

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

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

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

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

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- 15
- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
 - dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
 - dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
 - dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
 - 20 • dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
 - dispersantes GANEX™, de ISP,
 - dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
 - dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
 - dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

25 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperse™ de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH

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

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

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

40 El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

Medios de dispersión

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

50 Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol *n*-propílico, alcohol isopropílico, alcohol *n*-butílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol ciclohexílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol fenilpropílico, alcohol furfúrico, alcohol de anís y fluoroalcoholes.

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

60 Ejemplos de ésteres adecuados incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de isopropilo, acetato de *n*-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de bencilo, acetato de fenoxietilo, acetato de etilfenilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de propilo, lactato de butilo; propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de bencilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de amilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, laurato de butilo, miristato de isopropilo, palmirato de isopropilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, succinato de dietilo, succinato de dibutilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo y sebacato de dietilo.

65 Ejemplos de éteres adecuados incluyen butil fenil éter, bencil etil éter, hexil éter, dietil éter, dipropil éter,

tetrahidrofurano y dioxano.

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

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

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

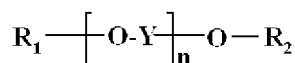
15 Ejemplos de alquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol metil etil éter, etilenglicol dibutil éter, propilenglicol dimetil éter, propilenglicol dietil éter y propilenglicol dibutil éter.

20 Ejemplos de polialquilenglicol mono alquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-*n*-propil éter, dietilenglicol mono-*n*-butil éter, dietilenglicol mono-hexil éter, trietilenglicol mono metil éter, trietilen mono etil éter, trietilenglicol mono butil éter, dipropilen mono metil éter, dipropilenglicol mono etil éter, dipropilenglicol *n*-propil éter, dipropilenglicol mono-*n*-butil éter, dipropilen mono-*t*-butil éter, tripropilenglicol mono metil éter, tripropilenglicol mono etil éter, tripropilenglicol mono-*n*-propil éter y tripropilenglicol mono *n*-butil éter.

25 Ejemplos de polialquilenglicol dialquil éteres adecuados incluyen dietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dietil éter, dietilenglicol metil etil éter, trietilenglicol metil etil éter, tetraetilenglicol metil etil éter, dietilenglicol di-*n*-propil éter, dietilenglicol di-isopropil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dietil éter, dipropilen di-*n*-propil éter, dipropilen di-*t*-butil éter, tripropilenglicol dimetil éter y tripropilenglicol dietil éter.

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

35 Los disolventes preferidos para utilizarse en la dispersión de pigmento y las tintas de inyección de la presente invención son uno o más polialquilenglicol dialquiléteres representados por la fórmula (PAG) :



Fórmula (PAG)

45 en la que cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente de entre un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

Y representa un grupo etileno y/o un grupo propileno, en la que n es un número entero seleccionado de 4 a 20 para un primer polialquilenglicol dialquiléter y n es un número entero seleccionado de 5 a 20 para un segundo polialquilenglicol.

50 Los grupos alquilo R₁ y R₂ de los polialquilenglicol dialquiléteres de acuerdo con la Fórmula (PAG) representan preferiblemente metilo y/o etilo. Más preferiblemente, los grupos alquilo R₁ y R₂ son grupos metilo.

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

En otra realización preferida, una mezcla de 2, 3, 4 o más polialquilenglicol dialquiléteres, más preferiblemente polietilenglicol dialquiléteres, están presentes en la dispersión de pigmentos o la tinta de inyección.

60 Las mezclas adecuadas de polialquilenglicol dialquiléteres para las dispersiones de pigmentos incluyen mezclas de polietilenglicol dimetil éteres que tienen un peso molecular de al menos 200, tales como Polyglycol DME 200™, Polyglycol DME 250™ y Polyglycol DME 500™ de CLARIANT. Los polialquilenglicol dialquiléteres usados en tintas

de inyección no acuosas tienen preferiblemente un peso molecular medio entre 200 y 800, y más preferiblemente no están presentes polialquilenglicol dialquiléteres con un peso molecular de más de 800. La mezcla de polialquilenglicol dialquiléteres es preferiblemente una mezcla líquida homogénea a temperatura ambiente.

- 5 Los disolventes de glicol éter disponibles en el mercado adecuados incluyen disolventes Cellosolve™ y disolventes Carbitol™ de UNION CARBIDE, disolventes Ektasolve™ de EASTMAN, disolventes Dowanol™ de DOW, disolventes Oxitoll™, disolventes Dioxitoll™, disolventes Proxitoll™ y disolventes Diproxitoll™ de SHELL CHEMICAL y disolventes Arcosolv™ de LYONDELL.
- 10 Las lactonas son compuestos que tienen una estructura de anillo formada por enlaces éster y pueden ser de los tipos γ -lactona (estructura de anillo de 5 miembros), δ -lactona (estructura de anillo de 6 miembros) o ϵ -lactona (estructura de anillo de 7 miembros). Los ejemplos adecuados de lactonas incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -hexalactona, γ -heptalactona, γ -octalactona, γ -nonalactona, γ -decalactona, γ -undecalactona, δ -valerolactona, δ -hexalactona, δ -heptalactona, δ -octalactona, δ -nonalactona, δ -decalactona, δ -undecalactona y ϵ -caprolactona.
- 15 Ejemplos adecuados de disolventes orgánicos que contienen N incluyen 2-pirrolidona, *N*-metilpirrolidona, *N*-etil-2-pirrolidona, *N*-octil-2-pirrolidona, *N*-dodecil-2-pirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, acetonitrilo y *N,N*-dimetildodecanamida.
- 20 En otra realización, el medio de dispersión comprende tipos oleosos de líquidos solos o en combinación con disolvente o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, glicoles y poliglicoles y derivados de los mismos, lactonas, disolventes que contienen N tales como amidas, éster de ácidos grasos superiores y mezclas de uno o más de los disolventes como se ha descrito anteriormente para los medios de dispersión basados en disolvente.
- 25 La cantidad de disolvente polar es preferiblemente menor que la cantidad de aceite. El disolvente orgánico tiene preferiblemente un punto de ebullición alto, preferiblemente por encima de 200°C. Los ejemplos de combinaciones adecuadas se describen en el documento EP 0808347 A (XAAR) especialmente para el uso de alcohol oleílico y el documento EP 1157070 A (MARCONI DATA SYSTEMS) para la combinación de aceite y disolvente orgánico volátil.
- 30 Los aceites adecuados incluyen hidrocarburos saturados e hidrocarburos insaturados, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales, aceite blancos, aceites de nafta del petróleo, hidrocarburos sustituidos con halógeno, siliconas y derivados y mezclas de los mismos.
- 35 Los hidrocarburos pueden seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de hidrocarburos son hidrocarburos saturados tales como *n*-hexano, isohexano, *n*-nonano, isononano, dodecano e isododecano; hidrocarburos insaturados tales como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,3,5,7-ciclooctatetraeno; y ciclododeceno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, antraceno y derivados de los mismos. En la bibliografía la expresión aceite parafínico se usa normalmente. Los aceites parafínicos adecuados pueden ser de tipo parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e iso-alcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctanos y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina. La expresión "parafina líquida" se usa normalmente para referirse a una mezcla que comprende principalmente tres componentes de una parafina normal, una isoparafina y una parafina monocíclica, que se obtiene refinando altamente una fracción de aceite de lubricación volátil a través de un baño de ácido sulfúrico o similares, como se describe en el documento US 6730153 (SAKATA INX). Los hidrocarburos adecuados también se describen como destilados de petróleo desaromatizados.
- 50 Ejemplos adecuados de hidrocarburos halogenados incluyen dicloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano y metil cloroformo. Otros ejemplos adecuados de hidrocarburos sustituidos con halógeno incluyen perfluoroalcanos, líquidos inertes basados en flúor y yoduros de fluorocarbono.
- 55 Ejemplos adecuados de aceites de silicona incluyen dialquil polisiloxano (por ejemplo, hexametil disiloxano, tetrametil disiloxano, octametil trisiloxano, hexametil trisiloxano, heptametil trisiloxano, decametil tetrasiloxano, trifluoropropil heptametil trisiloxano, dietil tetrametil disiloxano), dialquil polisiloxano cíclico (por ejemplo, hexametil ciclotrisiloxano, octametil ciclotetrasiloxano, tetrametil ciclotetrasiloxano, tetra(trifluoropropil)tetrametil ciclotetrasiloxano) y aceite de metilfenil silicona.
- 60 Aceite blanco es una expresión usada para aceites minerales blancos, que son aceites minerales refinados altamente que consisten en hidrocarburos alifáticos y alicíclicos no polares saturados. Los aceites blancos son hidrófobos, incoloros, insípidos, inodoros, y no cambian de color con el tiempo.
- 65 Los aceites vegetales incluyen aceites semi-secos tales como aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol,

aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de sésamo y aceite de maíz; aceites sin secar tales como aceite de oliva, aceite de cacahuete y aceite de tsubaki; y aceites secos tales como aceite de linaza y aceite de cártamo, en los que estos aceites vegetales pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

5 Ejemplos de otros aceites adecuados incluyen aceites de petróleo, aceites sin secar y aceites semi-secos.

Los aceites adecuados disponibles en el mercado incluyen los tipos de hidrocarburos alifáticos tales como el intervalo Isopar™ (isoparafinas) y el intervalo Varsol/Naphtha de EXXON CHEMICAL, el intervalo Soltrol™ y los hidrocarburos de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL y el intervalo Shellsol™ de SHELL CHEMICALS.

10 Las parafinas normales disponibles en el mercado adecuadas incluyen el intervalo Norpar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

15 Los hidrocarburos nafténicos disponibles en el mercado adecuados incluyen el intervalo Nappar™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

Los destilados de petróleo desaromatizados disponibles en el mercado adecuados incluyen los tipos Exxsol™ de EXXON MOBIL CHEMICAL.

20 Los hidrocarburos fluoro-sustituídos disponibles en el mercado adecuados incluyen fluorocarbonos de DAIKIN INDUSTRIES LTD, Chemical Division.

Los aceites de silicona disponibles en el mercado adecuados incluyen los intervalos de fluidos de silicona de SHIN-ETSU CHEMICAL, Silicone Division.

25 Los aceites blancos disponibles en el mercado adecuados incluyen aceites blancos Witco™ de CROMPTON CORPORATION.

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

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

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

Monómeros y oligómeros

50 Puede usarse cualquier monómero y oligómero como un compuesto curable para la tinta de inyección curable. También puede usarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden tener diferentes grados de funcionalidad y puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección por chorro puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

55 Puede usarse cualquier método de polimerización por radicales convencional, sistema de fotocurado que usa generadores de fotoácidos o fotobases o copolimerización alternante de foto-inducción. En general, se prefiere la polimerización por radicales y la polimerización catiónica y también pueden emplearse la copolimerización alternante de foto-inducción que no necesita el uso un iniciador. Además, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

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

65

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Los particularmente preferidos para su uso como un compuesto curable por radiación en la tinta de inyección curable por radiación son monómeros de acrilato monofuncionales y/o plurifuncionales, oligómeros o prepolímeros, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, ácido 2-acrililoxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acrililoxietilsuccínico, ácido 2-acrililoxietilftálico, ácido 2-acrililoxietil-2-hidroxi-etil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltricitodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltricitodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida; o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrililmorfolina.

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

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.

Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.

Otros acrilatos con una funcionalidad aún superior incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

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

Además, las tintas de impresión por inyección de tinta pueden contener también oligómeros polimerizables. Ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno, β -metilestireno, *p*-metil- β -metilestireno, α -metilestireno y *p*-metoxi- β -metilestireno.

Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno, α -metil-1-vinilnaftaleno, β -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

Ejemplos adecuados de compuestos de *N*-vinilo heterocíclico son *N*-vinilcarbazol, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilindol, *N*-vinilpirrol, *N*-vinilfenotiacina, *N*-vinilacetanilida, *N*-viniletilacetamida, *N*-vinilsuccinimida, *N*-vinilftalimida, *N*-vinilcaprolactama y *N*-vinilimidazol.

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

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

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

Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/o epóxidos de oligómeros, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de *N*-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

5 El monómero catiónicamente polimerizable puede ser mono-, di- o multifuncional o una mezcla de los mismos.

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

10 Ejemplos de compuestos curables catiónicos que tienen al menos un grupo epoxi incluyen 1,4-butanodiol diglicidil éter, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, 2-bifenil glicidil éter, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol S, estrénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol F y A y novolacs epoxidizados.

15 Los compuestos epoxi adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxido alicíclico, poliglicidil éster de ácido polibásico, poliglicidil éter de poliol, poliglicidil éter de polioxialquilenglicol, poliglicidil éster de poliol aromático, poliglicidil éter de poliol aromático, compuesto de poliepoxi uretano y poliepoxi polibutadieno.

20 Ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilo tales como glicoles, polioles o éter vinílicos, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato; adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo); bisepóxido de limoneno; diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.

25 Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen etil vinil éter, *n*-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, *p*-metilfenil vinil éter, *p*-metoxifenil vinil éter, α -metilfenil vinil éter, β -metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, *n*-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-(viniloxi)butil benzoato, bis[4-(vinil oxil)butil]adipato, bis[4-(vinil oxil)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenileno)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

35 Ejemplos adecuados de compuestos de oxetano que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis[3-etil-3-oxetanil metoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis ([1-etil(3-oxetanil)]metil) éter, 3-etil-3-(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisilil propoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(*p*-metoxi-fenil)-oxetano.

40 Una clase preferida de monómeros y oligómeros que pueden usarse en las composiciones curables por radiación y catiónicamente son acrilatos de éter vinílico tales como aquellos descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado en este documento por referencia. Los compuestos particularmente preferidos son 2-(2-viniloxietoxi)etil (met)acrilato, más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

45 Iniciadores

Preferiblemente, la tinta de inyección curable también contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en las tintas de inyección curables puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

55 El/Los iniciador(es) térmico(s) adecuado(s) para utilizarse en la tinta de inyección curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(4-ácido cianovalérico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoílo, 2,2-bis (terc-butilperoxi)-butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 2,5-bis (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metiletil)-benceno, 1,1-bis (terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, isopropil carbonato de terc-butilperoxi, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroílo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato potásico.

65 El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de las especies de iniciación, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y los cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales por lo que

también inducen la reticulación.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En dichos casos se prefiere usar dos tipos de fotoiniciador juntos.

5 También puede usarse una combinación de diferentes tipos de iniciador, por ejemplo, un fotoiniciador y un iniciador térmico.

10 Un iniciador de tipo Norrish I preferido se selecciona de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgioxalatos.

15 Se selecciona un iniciador Norrish de tipo II preferido de entre el grupo consistente en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Se selecciona un co-iniciador preferido de entre el grupo consistente en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, los tioles heterocíclicos y el ácido 4-dialquilamino-benzoico se prefieren particularmente como co-iniciador.

20 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados.

25 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoi)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

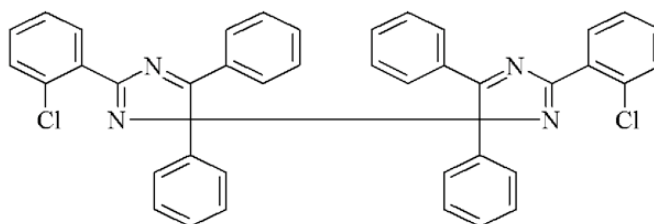
30 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd.

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

45 La tinta de inyección curable puede contener un sistema fotoiniciador que contenga uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que absorban luz y transfieran energía al fotoiniciador o fotoiniciadores. Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotorreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, coumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno. La cantidad del sensibilizador es, en general, de entre el 0,01 y el 15% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 5% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección curable.

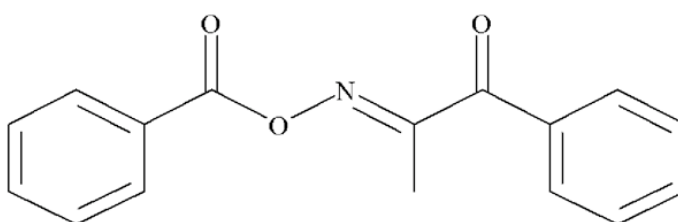
50 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable puede contener, además, co-iniciadores. Se conoce, por ejemplo, la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima, y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Puede conseguirse un aumento adicional de la sensibilidad añadiendo dibenzalacetona o derivados de aminoácidos. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es, en general, de entre el 0,01 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 10% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección curable.

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



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

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



- 10 Una cantidad preferida de iniciador es del 0,3-50% en peso con respecto al peso total del líquido curable y más preferiblemente del 1-15% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección por chorro curable.

- 15 La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas cambiando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos se prefiere usar dos tipos de foto-iniciador juntos.

Inhibidores

- 20 La tinta de inyección curable por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

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

- 30 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta.

Aglutinantes

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

- 40 Ejemplos adecuados de resinas aglutinantes incluyen resinas acrílicas, resinas acrílicas modificadas, resinas acrílicas de estireno, copolímeros acrílicos, resinas de acrilato, resinas de aldehído, resinas, ésteres de resinas, resinas modificadas y resinas de resinas modificadas, polímeros de acetilo, resinas de acetal tales como polivinil butiral, resinas de cetona, resinas fenólicas y resinas fenólicas modificadas, resinas maleicas y resinas maleicas modificadas, resinas de terpeno, resinas de poliéster, resinas de poliamida, resinas de poliuretano, resinas epoxi, resinas de vinilo, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de tipo celulosa tales como nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa y acetato butirato de celulosa y resinas de un copolímero de vinilo tolueno- α -metilestireno. Estos aglutinantes pueden usarse solos o en una mezcla de los mismos. El aglutinante es

preferiblemente una resina termoplástica filmógena.

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

Tensioactivos

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

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquibenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonifenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Para tintas de inyección no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxil funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

En una tinta de inyección curable, puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo reticulable. Los monómeros polimerizables que tenga efectos tensioactivos incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

Humectantes/Penetrantes

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade a la composición de la tinta de inyección en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 40% en peso con respecto a la composición, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto a la composición y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso con respecto a la composición.

Preparación de una tinta de inyección pigmentada

La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

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

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

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza preferiblemente con refrigeración para evitar la acumulación de calor.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y, en caso de tintas de inyección curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de

iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

La tinta de inyección puede contener más de un pigmento y la tinta de inyección puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

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

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

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

En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

Factor de separación espectral

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

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

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

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

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

EJEMPLOS

Materiales

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

- 5 DEGDEE es dietilenglicol dietoléter de ACROS.
 SOLSPERSE™ 32000 es un hiperdispersante de NOVEON.
 Terc-butóxido de potasio de ACROS.
 Metil-4-(bromometil)benzoato de ACROS.
 10 Dietil-5-(hidroximetil)isofalato de ALDRICH.
 Cloruro de tionilo de ACROS.
 PR122 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó Inkjet Magenta™ E02VP2621 de CLARIANT.
 PV19 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Violet 19, para el cual se usó Hostaperm Red™ E5B02 de CLARIANT.
 15 PR202 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 202, para el cual se usó CINQUASIA MAG RT235D de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
 PO71 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Orange 71, para el cual se usó Cromophthal™ DPP Orange TR de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
 20 PR170 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 170, para el cual se usó NOVOPERM RED F6RK de CLARIANT BENELUX NV.
 PR184 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 184, para el cual se usó PERMANENT.
 DPP/Quinacridona es la abreviatura empleada para un cristal mixto de un pigmento de cristal mixto de dicetopirrololpirrol /quinacridona, para el cual se usó Chromophthal™ Magenta ST de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
 25 PR254 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.
 PR255 es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 255, para el cual se usó Irgazin™ DPP SCARLET EK de Ciba Specialty Chemicals.

30 Métodos de medición1. Medición de SSF

35 El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia depende del/de los pigmento(s) utilizado(s):

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

45 La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó con acetato de etilo para obtener una concentración de pigmento del 0,002%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 2. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó acetato de etilo como blanco.

50

Tabla 2

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

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

2. Estabilidad de la dispersión

La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el SSF antes y tras un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 80°C. Las tintas de inyección pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, tras el tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30 y una pérdida del SSF inferior a 35%.

3. Tamaño de partícula medio

El tamaño de partícula de las partículas de pigmento en tinta de inyección pigmentada se determinó mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser 4 mW HeNe sobre una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. El analizador del tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible a través de Goffin-Meyvis.

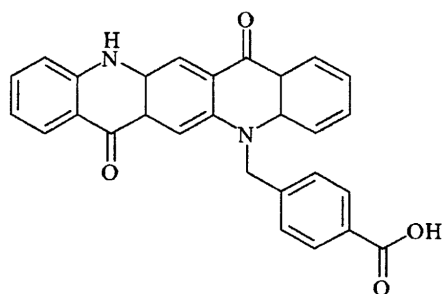
La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistentes en 6 ensayos de 20 segundos. Para obtener buenas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

EJEMPLO 1

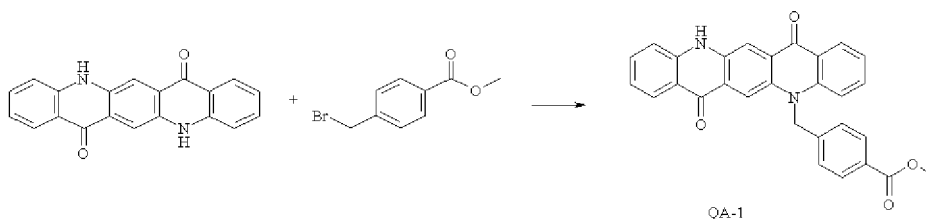
Este ejemplo ilustra la síntesis de derivados de quinacridona que comprenden al menos un grupo ácido.

Síntesis del derivado de quinacridona QAD-1

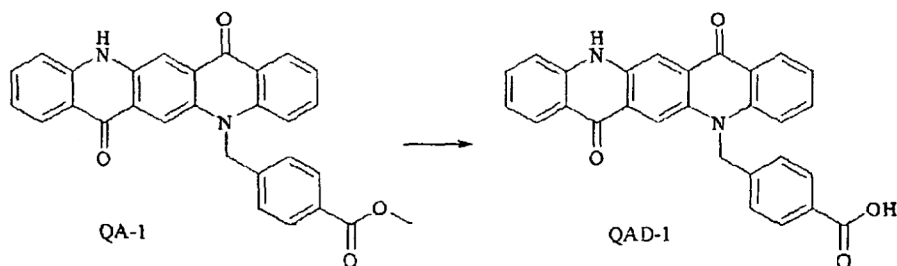
El derivado de quinacridona QAD-1 se representa por la Fórmula :



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



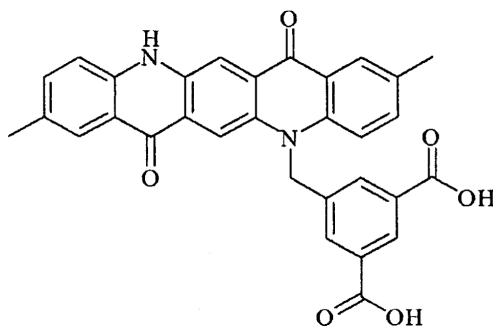
Se disolvieron 31,2 g (0,1 mol) del pigmento PV19 en 500 ml de dimetilsulfóxido por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul hasta alrededor de 70°C y a continuación se añadieron 22,8 g (0,1 mol) de metil-4-(bromometil)benzoato. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente tras 2 horas y el compuesto QA-1 se precipitó, se filtró y se lavó con metanol. Rendimiento : 77%.



5 La formación del sinergista de dispersión QAD-1 se realizó hidrolizando QA-1. Esta reacción se llevó a cabo durante un calentamiento a reflujo de 46 g (0.1 mol) del compuesto QA-1 en una mezcla de etanol y 50 ml (0,5 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Después de 1 hora, la mezcla se enfrió, el precipitado se filtró y se lavó con agua. El precipitado se mezcló en 1.000 ml de agua y la forma ácida se realizó por adición de 50 ml (0,6 mol) de ácido hidroclicórico concentrado. Se filtró el sinergista de dispersión QAD-1 y se lavó con agua y etanol. Rendimiento : 78%.

10 Síntesis del derivado de quinacridona QAD-2

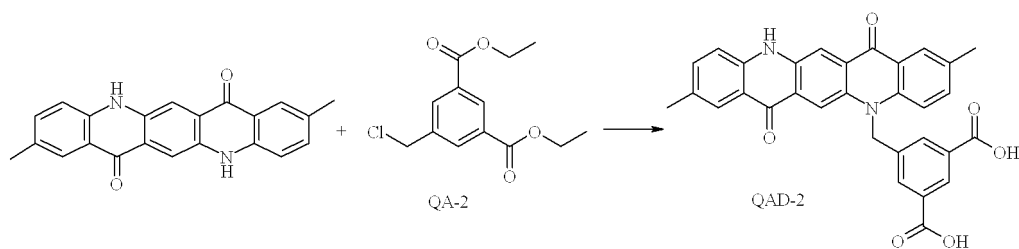
El derivado de quinacridona QAD-2 se representa por la Fórmula :



15

QAD-2

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

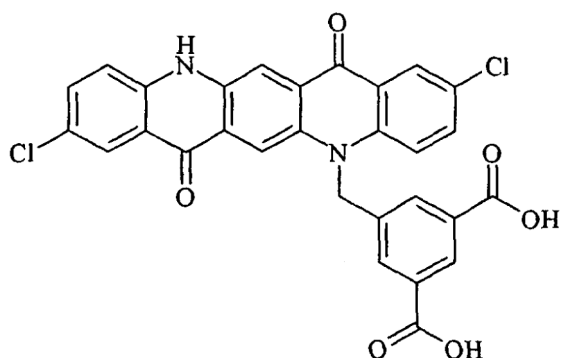


20

25 Se disolvieron 34,0 g (0,1 mol) de pigmento secado PR122 en 500 ml de dimetilsulfóxido por adición de 22,44 g (0,2 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul hasta alrededor de 70°C y se añadieron 27,1 g (0,1 mol) del compuesto QA-2. La etapa de la alquilación se llevó a cabo después de 2 horas y el producto se hidrolizó por adición de 72,4 g (0,4 mol) de metilato de sodio y 200 ml de agua. Después de 1 hora, se enfrió la mezcla hasta alrededor de 50°C y el producto se precipitó con acetona (alrededor de 1000 ml). Se filtró el precipitado y se lavó con acetona. Se disolvió el producto sólido en 1000 ml de agua y la forma ácida se precipitó por adición de un exceso de ácido hidroclicórico concentrado. El sinergista de dispersión QAD-2 se filtró y se lavó con acetona. Rendimiento : 85%.

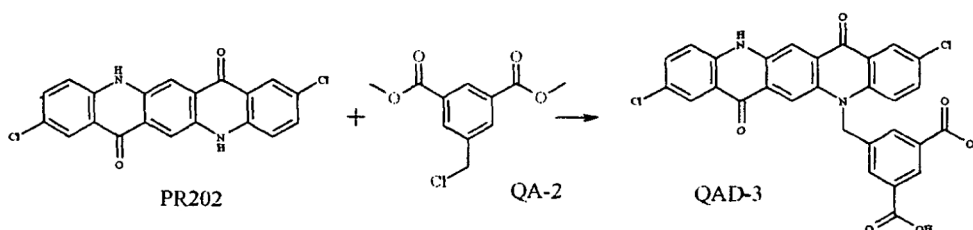
30 Síntesis del derivado de quinacridona QAD-3

El derivado de quinacridona QAD-3 se representa por la Fórmula :



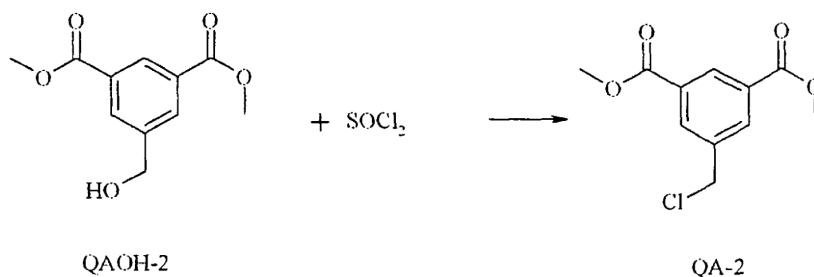
QAD-3.

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



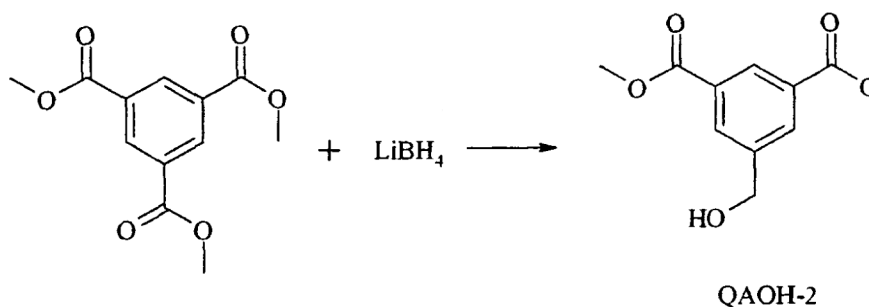
10 Se disolvieron 38,1 g (0,1 mol) de pigmento secado PR202 en 130 ml de dimetilsulfóxido por adición de 23 g (0,206 mol) de terc-butóxido de potasio. Se calentó la solución azul-verde hasta alrededor de 110°C durante 1 hora. A continuación, se enfrió la mezcla hasta 40°C y se añadieron 25,5 g (0,105 mol) del compuesto QA-2. La etapa de la alquilación se llevó a cabo después de 4 horas. El producto se hidrolizó por adición de 400 ml de agua y 19,5 g de hidróxido de potasio (86%) (0,3 mol) tras un calentamiento de 4 horas a 60°C. A continuación, se añadieron 75 ml de ácido hidrocórico concentrado (0,9 mol) a la mezcla. Se filtró el sinergista de dispersión QAD-3 con agua y se lavó con agua. Rendimiento : 100%.

15 La síntesis de dimetil-(5-clorometil)isofalato (QA-2) se realizó de acuerdo con el siguiente esquema :



20 Se disolvieron 22,4 g (0.1 mol) de dimetil-(5-hidroximetil)isofalato (QAOH-2) en una mezcla de 100 ml de tolueno y 0,2 g de dimetilacetamida (catalizador). Se añadieron gota a gota 15,4 g (0,13 mol) de cloruro de tionilo y la mezcla se agitó durante 4 horas a 40°C. A continuación, se enfrió la mezcla en un baño de hielo y se añadieron 50 ml de metanol. Este producto sólido QA-2 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de metanol. Rendimiento : 58%.

25 La síntesis de dimetil-(5-hidroximetil)isofalato QAOH-2 se realizó de acuerdo con el siguiente esquema :



Se disolvieron 25,2 g (0,1 mol) de trimetil-1,3,5-benzenetricarboxilato en 85 ml de acetato de metilo a 50°C. Se añadieron gota a gota 40,5 ml (0,08 mol) de borohidruro de litio 2,0 M en THF y se agitó la mezcla durante 3 horas a 50°C. A continuación, se añadieron 5,3 g de ácido acético (0,088 mol) y 3 ml de agua. Se evaporaron el acetato de metilo y THF y se añadieron 50 ml de agua y 50 ml de n-hexano. El producto QAOH-2 se filtró y se lavó con un pequeño volumen de agua y n-hexano. Rendimiento : 63%.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra que tintas de inyección no acuosas de alta calidad y estabilidad de dispersión pueden prepararse utilizando un derivado de quinacridona en combinación con un pigmento de dicetopirrolpirrol o un cristal mixto del mismo.

Preparación y evaluación de una tinta de inyección no acuosa que comprende un pigmento DPP

Se preparó una mezcla de molienda utilizando 15% en peso del pigmento PR254, 15% en peso del dispersante polimérico Solsperse™ 39000 y 1,5% en peso del derivado de quinacridona QAD-3 en DEGDEE como disolvente de dispersión. A continuación, se molió la mezcla de molienda, con refrigeración, mediante un NETZSCH™ LABSTAR1 que tenía un volumen lleno en un 50% de perlas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de molienda de zircona con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.) y con un tiempo de residencia de 45 minutos. La dispersión así preparada tuvo una viscosidad de 23 mPa.s. La tinta de inyección INV-1 se preparó de manera a obtener una composición tal y como se describe en la Tabla 3 añadiendo 65 partes en peso de DEGDEE a 35 partes en peso de la mezcla de molienda, con agitación a temperatura ambiente.

Tabla 3

% en peso del componente	INV-1
PR254	5,00
QAD-3	0,50
Solsperse™ 39000	5,00
DEGDEE	89,50

La tinta de inyección de la presente invención INV-1 tuvo un valor de SSF de 40 y un tamaño de partícula medio de 119 nm.

Preparación y evaluación de dispersiones de pigmento no acuosas que comprenden un pigmento de DPP/quinacridona

Se prepararon dos dispersiones de pigmento concentradas de la misma manera a fin de obtener una composición como se describe en la Tabla 4, excepto que se utilizó o no el sinergista de dispersión QAD-3.

Tabla 4

% del componente	COMP-1	INV-2
DPP/quinacridona	15,00	15,00
QAD-3	---	1,50
Solsperse™ 39000	15,00	15,00

DEGDEE	70,00	68,50
--------	-------	-------

Se preparó una mezcla de molienda utilizando 15% en peso del pigmento PR255, 15% en peso del dispersante polimérico Solsperse™ 39000 y opcionalmente 1,5% en peso del derivado de quinacridona QAD-3 en DEGDEE como disolvente de dispersión. A continuación, se molió la mezcla de molienda, con refrigeración, mediante un NETZSCH™ LABSTAR1 que tenía un volumen lleno en un 50% de perlas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de molienda de circonio con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.) y con un tiempo de residencia de 45 minutos.

Las dispersiones de pigmento no acuosas comparativas COMP-1 tuvieron una viscosidad de 3.821 mPa.s, mientras que las dispersiones de pigmento no acuosas de la presente invención INV-2 tuvieron una viscosidad de 29 mPa.s.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que tintas de inyección no acuosas de alta calidad y estabilidad de dispersión pueden prepararse utilizando un derivado de quinacridona en combinación con un pigmento de dicetopirrolpirrol. Otros pigmentos, tales como pigmentos de Naftol AS, no pudieron dispersarse por el derivado de quinacridona.

Preparación y evaluación de una tinta de inyección no acuosa

Todas las tintas de inyección se prepararon de la misma manera para obtener una composición tal como se describe en la Tabla 5, excepto que se utilizaron diferentes pigmentos y sinergistas de dispersión. Cuando no se utilizó el sinergista de dispersión QAD-3, se usó una concentración de pigmento de 5,00% en peso en lugar de 4,50% en peso.

Tabla 5

Componente	% en peso
Pigmento	4,50
QAD-3	0,50
Solsperse™ 32000	5,00
DEGDEE	90,00

Se preparó una dispersión de tinta mezclando el pigmento, el dispersante polimérico Solsperse™ 32000, el sinergista de dispersión y el disolvente orgánico DEGDEE mediante un dissolver y, posteriormente, tratando esta mezcla mediante un procedimiento de molino de rodillo cargado con perlas de óxido de circonio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 ml hasta la mitad de su volumen con perlas de molienda y 20 g de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se colocó en el molino de rodillo durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro.

Utilizando el método descrito anteriormente, se prepararon las tintas de inyección comparativas COMP-2 a COMP-7 y las tintas de inyección de la presente invención INV-3 y INV-4 según la Tabla 6.

Evaluación de las tintas de inyección

El tamaño de partícula medio y el factor de separación espectral SSF se determinaron para evaluar la calidad de dispersión y se volvieron a determinar estos valores tras un tratamiento térmico de 1 semana a 80°C. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Muestra	Pigmento	QAD-3	Sin tratamiento térmico		Tras 7 días a 80°C	
			SSF	Tamaño de partícula (nm)	Pérdida de SSF en %	Aumento del tamaño de partícula en %
COMP-2	PR170	No	7	666	0%	0%
COMP-3	PR184	No	7	1020	0%	0%

ES 2 403 070 T3

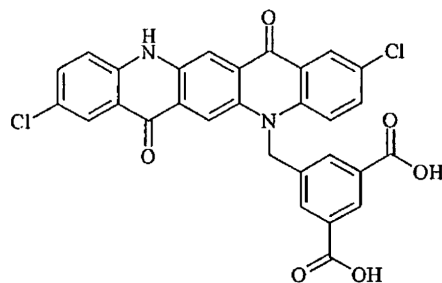
COMP-4	PR254	No	31	355	41%	13%
COMP-5	PO71	No	177	116	76%	164%
COMP-6	PR170	Sí	57	215	67%	11%
COMP-7	PR184	Sí	18	452	0%	0%
INV-3	PR254	Sí	104	124	28%	0%
INV-4	PO71	Sí	121	100	0%	0%

Se observó una calidad y/o estabilidad de dispersión deficiente en caso de las tintas de inyección comparativas COMP-2 a COMP-7 que no comprendieron el sinergista de dispersión o que comprendieron los pigmentos de Naftol AS. Por otro lado, las tintas de inyección de la presente invención INV-3 y INV-4 tuvieron una excelente calidad y/o estabilidad de dispersión.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión de pigmento no acuosa que comprende un pigmento de dicetopirrolpirrol, un dispersante polimérico y un sinergista de dispersión en un medio de dispersión, caracterizada por que el sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona que contiene al menos un grupo ácido o una sal del mismo, y que el sinergista de dispersión es un derivado de quinacridona sustituido sobre sólo uno de los dos átomos de nitrógeno de la estructura de cromóforo básica de quinacridona por dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo.
- 10 2. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 1, en la que dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo se selecciona de entre el grupo que consiste en un grupo ácido alcanoico, un grupo ácido alicíclico, un grupo ácido heterocíclico, un grupo ácido heteroaromático, un grupo ácido aromático o sales de los mismos.
- 15 3. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 2, en la que dicho grupo ácido aromático o una sal del mismo es un grupo ácido benzoico, un grupo ácido ftálico, un grupo ácido isoftálico, un grupo ácido tereftálico o sales de los mismos.
- 20 4. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la sal de dicho al menos un grupo ácido es un grupo sal de ácido de amonio.
- 25 5. Dispersión de pigmento no acuosa según la reivindicación 4, en la que el grupo sal de ácido de amonio es un grupo amonio sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en $^+N(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2$, $^+NH(CH_3)(C_{18}H_{37})_2$, $^+N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})_2$, $^+NH(CH_3)(C_{12}H_{25})_2$, $^+N(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2$, $^+NH(CH_3)(C_{10}H_{21})_2$, $^+N(CH_3)_2(C_8H_{17})_2$, $^+NH(CH_3)(C_8H_{17})_2$, $^+NH(C_{10}H_{21})_3$, $^+NH(C_{12}H_{25})_3$ y $^+NH(C_{18}H_{35})_3$.
- 30 6. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho al menos un grupo ácido o una sal del mismo es un grupo que comprende un grupo carboxilo o una sal del mismo.
7. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el derivado de quinacridona se representa por la Fórmula (I) :



Fórmula (I)

- 35 en la que :
R1 y R2 se seleccionan independientemente de entre el grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo terc.-butilo, un grupo fenilo y un grupo ciano.
- 40 8. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el pigmento de dicetopirrolpirrol se selecciona de entre el grupo que consiste en C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Orange 81, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de los mismos.
- 45 9. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta de inyección curable por radiación.
- 50 10. Dispersión de pigmento no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la dispersión de pigmento no acuosa es una tinta de inyección no acuosa que contiene un disolvente orgánico y/o un aceite.
11. Método de preparación de una tinta de inyección tal y como se ha definido en la reivindicación 9 ó 10 moliendo el pigmento de dicetopirrolpirrol en el medio de dispersión en presencia del dispersante y del derivado de quinacridona.