



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 581**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2006.01)

C09B 45/14 (2006.01)

C09B 45/16 (2006.01)

C09B 45/18 (2006.01)

C09B 45/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03725416 .6**

86 Fecha de presentación : **16.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1527142**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2005**

54 Título: **Tinta.**

30 Prioridad: **27.07.2002 GB 0217448**
16.09.2002 US 410809 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **FUJIFILM Imaging Colorants Limited**
P.O. Box 42, Hexagon Tower
Blackley, Manchester M9 8ZS, GB

72 Inventor/es: **Raggatt, Mairi Elizabeth**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Tinta.

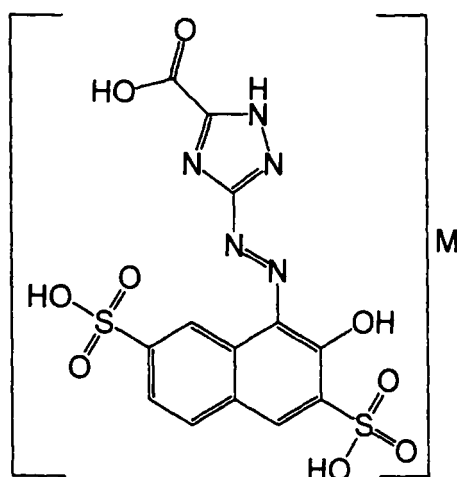
Esta invención está relacionada con tintas y su utilización en la impresión por inyección de tinta (IJP). La IJP es una técnica de impresión sin impacto en la que se eyectan gotitas de tinta a través de un fino inyector sobre un sustrato sin que el inyector entre en contacto con el sustrato.

Existe una gran demanda de requerimientos de rendimiento para las tintas que se utilizan en la IJP. Por ejemplo, es deseable que proporcionen imágenes nítidas y no tramadas que tengan buenas inalterabilidad al agua, inalterabilidad a la luz y densidad óptica. Con frecuencia se exige que las tintas sequen rápidamente cuando se aplican a un sustrato para evitar que se extiendan, pero no deben formar una costra sobre la boquilla de inyector de tinta, ya que esto hará que la impresora deje de funcionar. Las tintas también deben ser estables durante su almacenamiento a lo largo del tiempo, sin descomponerse ni formar un precipitado que podrían obstruir el fino inyector.

El documento WO 01/48090 está relacionado con compuestos azo de quelatos metálicos que comprenden un componente naftol y ciertos grupos heterocíclicos. El documento WO 01/48090 no hace referencia a dichos compuestos sustituidos además por un anillo triazol para su utilización en composiciones de tintas.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una tinta que comprende:

(a) Un compuesto quelato metálico de Fórmula (1) o una sal del mismo, en donde M es níquel;



Fórmula (1)

y (b) un medio líquido.

Se prefiere especialmente que las tintas que comprenden el compuesto de la Fórmula (1) sean de color magenta.

Las tintas que comprenden el compuesto de la Fórmula 1 proporcionan impresiones que presentan una alta inalterabilidad a la luz, una buena inalterabilidad a los gases oxidantes como, por ejemplo, el ozono y una buena densidad óptica, en particular cuando se utilizan para impresión por inyección de tinta. Las tintas según la presente invención también son altamente solubles, lo que mejora la operabilidad y reduce el recubrimiento y el bloqueo del inyector cuando se utilizan las tintas que contienen los compuestos en una impresora de inyección de tinta.

Es especialmente preferido que el compuesto de la Fórmula (1) esté en forma de una sal de sodio, litio, potasio, amonio o amonio sustituido, porque se ha descubierto que estas sales proporcionan impresiones que presentan una alta inalterabilidad a la luz cuando se incluyen en una tinta para impresión mediante inyección.

El compuesto quelato metálico de la Fórmula (1) o una sal del mismo según la invención, y las tintas que comprenden el compuesto de la Fórmula (1), contienen también tautómeros de los mismos, especialmente tautómeros del anillo de triazol.

El compuesto de la Fórmula (1) se puede transformar en una sal utilizando técnicas conocidas. Por ejemplo, una sal metálica alcalina de un compuesto se puede transformar en una sal con amonio o una amina disolviendo una sal metálica alcalina del colorante en agua y haciendo pasar la solución a través de una columna de una resina de intercambio de iones apropiadamente modificada.

ES 2 271 581 T3

Las tintas según la presente invención pueden ser, y preferiblemente son, purificadas para eliminar impurezas no deseables antes de ser incorporadas a las tintas para impresión por inyección. Para la purificación se pueden emplear técnicas convencionales, como, por ejemplo, ultrafiltración, ósmosis inversa y/o diálisis.

5 El medio líquido contiene, preferiblemente:

(i) agua;

(ii) una mezcla de agua y un disolvente orgánico; o

10

(iii) un disolvente orgánico carente de agua.

El número de partes en peso del componente (a) de la tinta es, preferiblemente, desde 0,01 hasta 30, más preferiblemente desde 0,1 hasta 20, especialmente desde 0,5 hasta 15, y más especialmente desde 1 hasta 5 partes. El número de partes en peso del componente (b) es, preferiblemente, desde 99,99 hasta 70, más preferiblemente desde 99,9 hasta 80, especialmente desde 99,5 hasta 85, y más especialmente desde 99 hasta 95 partes. El número de partes de (a) + (b) es 100 y todas las partes mencionadas en el presente documento son en peso.

Preferiblemente, el componente (a) está completamente disuelto en el componente (b). Preferiblemente, el componente (a) tiene una solubilidad en el componente (b) a 20°C de al menos el 10%. Esto permite la preparación de concentrados que se pueden utilizar para preparar tintas más diluidas y reduce la probabilidad de que precipite(n) el (los) compuesto(s) del componente (a) de la tinta en caso de que durante el almacenamiento se produjera la evaporación el medio líquido.

25 Cuando el medio líquido comprende una mezcla de agua y un disolvente orgánico, la proporción en peso del agua respecto al disolvente orgánico es, preferiblemente, desde 99:1 hasta 1:99, más preferiblemente desde 99:1 hasta 50:50, y especialmente desde 95:5 hasta 80:20.

Se prefiere que el disolvente orgánico presente en la mezcla de agua y disolvente orgánico sea un disolvente orgánico miscible en agua o una mezcla de este tipo de disolventes. Los disolventes orgánicos miscibles en agua preferidos incluyen alcanos C_{1-6} , preferiblemente metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, ciclopentanol y ciclohexanol; amidas lineales, preferiblemente dimetilformamida o dimetilacetamida; cetonas y alcohol-cetonas, preferiblemente acetona, metil éter cetona, ciclohexanona y diacetona alcohol; éteres miscibles en agua, preferiblemente tetrahidrofurano y dioxano; dioles, preferiblemente dioles que tengan desde 2 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo pentano-1,5 diol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol y tiodiglicol y oligo- y poli-alquilenglicoles, preferiblemente dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol; trioles, preferiblemente glicerol y 1,2,6-hexanotriol; éteres monoalquil C_{1-4} de dioles, preferiblemente éteres monoalquil C_{1-4} de dioles que tengan de 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] etanol, 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]-etanol y etilenglicol monoalquil éter; amidas cíclicas, preferiblemente 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, caprolactama y 1,3-dimetil imidazolidona; ésteres cíclicos, preferiblemente caprolactona; sulfóxidos, preferiblemente sulfóxido de dimetilo y sulfolano. Preferiblemente, el medio líquido contiene agua y 2 o más, especialmente desde 2 hasta 8, disolventes orgánicos miscibles en agua.

45 Disolventes orgánicos solubles en agua especialmente preferidos son amidas cíclicas, especialmente 2-pirrolidona, N-metil-pirrolidona y N-etil-pirrolidona; dioles, especialmente 1,5-pentano diol, etilenglicol, tiodiglicol, dietilenglicol y trietilenglicol; y éteres monoalquil C_{1-4} y alquil C_{1-4} de dioles, más preferiblemente éteres monoalquil C_{1-4} de dioles que tengan de 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxi-2-etoxi-2-etoxietanol.

50 Cuando el medio líquido comprende un disolvente orgánico carente de agua (i.e., menos del 1% de agua en peso), el disolvente tiene, preferiblemente, un punto de ebullición de desde 30° hasta 200°C, más preferiblemente de desde 40° hasta 150°C, especialmente, desde 50 hasta 125°C. El disolvente orgánico puede ser no miscible en agua, miscible en agua o una mezcla de dichos tipos de disolventes. Los disolventes orgánicos miscibles en agua preferidos son cualesquiera de los disolventes orgánicos miscibles en agua anteriormente descritos en el presente documento y mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos no miscibles en agua preferidos incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos; ésteres, preferiblemente acetato de etilo; hidrocarburos clorados, preferiblemente CH_2Cl_2 ; y éteres, preferiblemente dietil éter; y mezclas de los mismos.

60 Cuando el medio líquido comprende un disolvente orgánico no miscible en agua, se incluye preferiblemente un disolvente polar, porque ello favorece la solubilidad del compuesto quelato metálico en el medio líquido. Los ejemplos de disolventes polares incluyen alcoholes C_{1-4} . a la vista de las preferencias anteriores, es especialmente preferido que cuando el medio líquido sea un disolvente orgánico carente de agua, comprenda una cetona (especialmente metil etil cetona) y/o un alcohol (especialmente un alcohol C_{1-4} , como, por ejemplo, etanol o propanol).

65 El disolvente orgánico carente de agua puede ser un disolvente orgánico único o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos. Se prefiere que cuando el medio sea un disolvente orgánico carente de agua, sea una mezcla de 2 a 5 disolventes orgánicos diferentes. Esto permite seleccionar un medio que dé un buen control sobre las características de secado y la estabilidad durante el almacenamiento de la tinta.

ES 2 271 581 T3

Medios de tinta que comprendan un disolvente orgánico carente de agua son particularmente útiles cuando se requieren tiempos de secado rápidos y en particular cuando se imprime sobre sustratos hidrofóbicos y no absorbentes, por ejemplo plásticos, metales y vidrio.

5 Una tinta especialmente preferida comprende:

(i) de 1 a 10 partes en total del compuesto de la Fórmula (1) o una sal del mismo;

(ii) de 2 a 60, más preferiblemente de 5 a 40, partes de disolvente orgánico soluble en agua; y

10 (iii) de 30 a 97, más preferiblemente de 40 a 85, partes de agua;

en donde todas las partes son en peso y la suma de las partes (i)+(ii)+(iii)=100.

15 Cuando el medio líquido en la tinta comprende una mezcla de agua y un disolvente orgánico, o un disolvente orgánico carente de agua, el componente (i) de la tinta puede contener un compuesto de la Fórmula (1) o una sal del mismo, como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

20 El medio sólido preferido con un bajo punto de fusión, tiene un punto de fusión en el rango desde 60°C hasta 125°C. Los sólidos con bajo punto de fusión apropiados incluyen ácidos grasos o alcoholes de cadena larga, preferiblemente aquellos con cadenas C₁₈₋₂₄, y sulfonamidas. En el sólido de bajo punto de fusión puede encontrarse disuelto, o puede encontrarse finamente disperso, un compuesto de Fórmula (1).

25 Las tintas según la presente invención también pueden contener componentes adicionales convencionalmente utilizados en las tintas para impresión por inyección, por ejemplo, modificadores de la viscosidad y tensión superficial, inhibidores de la corrosión, biocidas, aditivos para reducir la incrustación, agentes anti-ondulamiento para reducir el alabeo del papel y tensioactivos, que pueden ser iónicos o no iónicos.

El pH de la tinta es, preferiblemente, desde 4 hasta 11, más preferiblemente desde 7 hasta 10.

30 La viscosidad de la tinta a 25°C es, preferiblemente, menor de 50 cP, más preferiblemente menor de 20 cP y especialmente menor de 5 cP.

35 Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un proceso para imprimir una imagen sobre un sustrato que comprende aplicar al mismo por medio de una impresora de inyección de tinta, una tinta según el primer aspecto de la presente invención. Las preferencias para la tinta utilizada en este proceso son las que se han definido anteriormente en el presente documento en relación con el primer aspecto de la presente invención.

40 Preferiblemente, la impresora de inyección de tinta aplica la tinta al sustrato en forma de gotitas que se eyectan a través de un pequeño orificio sobre el sustrato. Las impresoras de inyección de tinta preferidas son las impresoras de inyección de tinta piezoeléctricas y las impresoras de inyección de tinta térmicas. En las impresoras de inyección de tinta térmicas, se aplican descargas de calor programadas a la tinta en un depósito por medio de una resistencia próxima al orificio, provocando de este modo que la tinta sea expulsada en forma de pequeñas gotitas dirigidas hacia el sustrato durante el desplazamiento relativo entre el sustrato y el orificio. En las impresoras de inyección de tinta 45 piezoeléctricas, la oscilación de un pequeño cristal provoca la eyección de la tinta desde el orificio.

El sustrato es, preferiblemente, papel, plástico, un material textil, metal o vidrio, más preferiblemente papel, una diapositiva para proyector o un material textil, especialmente papel.

50 Los papeles preferidos son papeles simples o tratados que pueden tener un carácter ácido, alcalino o neutro. Ejemplos de papeles comercialmente disponibles incluyen HP Premium Coated Paper, HP Photopaper (todos comercializados por Hewlett Packard Inc.), Stylus Pro 720 dpi Coated Paper, Epson Photo Quality Glossy Film, Epson Photo Quality Glossy Paper (comercializados por Seiko Epson Corp.), Canon HR 101 High Resolution Paper, Canon GP 201 Glossy Paper, Canon HG 101 High Gloss Film (todos comercializados por Canon Inc.), papel Wiggins Conqueror (comercializado por Wiggins Teape Ltd.), Xerox Acid Paper y Xerox Alkaline paper, Xerox Acid Paper (comercializados por Xerox).

55 Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un sustrato, preferiblemente un papel, una diapositiva para proyector o un material textil, impresos con una tinta según el primer aspecto de la presente invención o por medio de un proceso según el segundo aspecto de la presente invención.

60 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un cartucho para impresora de inyección de tinta que comprende una cámara y tinta, en donde la tinta se encuentra en la cámara y es tal como se ha definido en el primer aspecto de la presente invención.

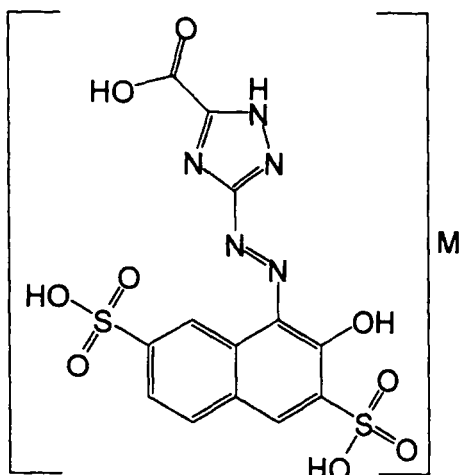
65 Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una impresora de inyección de tinta que contiene un cartucho para impresora de inyección de tinta, en la que el cartucho para impresora de inyección de tinta es tal como se ha definido en el cuarto aspecto de la presente invención.

ES 2 271 581 T3

La invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

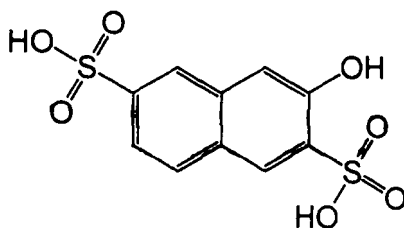
Compuesto (1), en el que M es níquel



Compuesto (1)

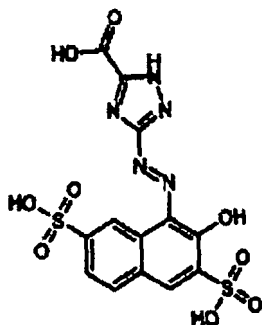
Etapa (a)

Preparación de ácido 3-hidroxinaftalen-2,6-disulfónico



Se añadió ácido 7-hidroxinaftalen-2-sulfónico (250 g, 1,16 mol) en porciones a una mezcla de H₂SO₄ concentrado (950 g) y agua (50 g). La mezcla se agitó a 110-120°C durante 3 horas, se enfrió a temperatura ambiente, se añadió a una mezcla de hielo y agua (5000 ml) y el producto se precipitó mediante la adición de cloruro de sodio. La suspensión resultante se calentó a 90°C para disolver el producto, se agitó durante 1 hora a esta temperatura y, a continuación, se dejó enfriar. El producto se filtró y el producto húmedo se disolvió en agua (3000 ml) a un pH 10 mediante la adición de una solución concentrada de hidróxido de sodio. A continuación, la solución se filtró para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. El pH del filtrado se redujo a 7 con HCl concentrado y se precipitó el producto mediante la adición de cloruro de sodio. El producto se filtró y se secó en un horno de vacío para producir 117 g de un sólido cremoso (rendimiento 68%).

Etapa (b)



ES 2 271 581 T3

Se preparó una suspensión de un hidrato de ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (3,84 g, 0,03 mol) en agua (180 ml) y se disolvió mediante la adición de NaOH 2 M a un pH 8. Se añadió nitrito de sodio (2,27 g, 0,033 mol) y se agitó la solución hasta que el nitrito de sodio se hubo disuelto.

5 A continuación, la mezcla se añadió gota a gota a una combinación refrigerada de hielo y agua (150 g) y HCl concentrado (10 ml) a 0-5°C, se agitó la mezcla durante 30 minutos a 0-5°C y, a continuación, el ácido nitroso excedente se eliminó mediante adición de ácido sulfámico. La suspensión diazo se añadió lentamente a una solución de ácido 3-hidroxinaftalen-2,6-disulfónico (13,4 g, 0,03 mol) en agua (300 ml) a un pH 7-8 (NaOH 2N) y se dejó enfriar por debajo de 5°C. A continuación, se agitó la mezcla de la reacción a 0-5°C durante una hora más, se precipitó el producto
10 mediante acidificación a un pH 4 con HCl 2N y se recogió mediante filtración. El producto se lavó con una solución de salmuera al 15% y, a continuación, se secó en un desecador de vacío para producir 20 g de un sólido anaranjado (rendimiento 60%).

Etapa (c)

15 *Preparación del Compuesto (1)*

Se añadió gota a gota una solución de tetrahidrato de acetato de níquel (2,5 g, 0,01 mol) en agua (20 ml) al producto de la etapa (b) (7,43 g, 0,01 mol) disuelto en agua (100 ml) a un pH 7-8 (NaOH 2N). Se agitó la mezcla
20 de la reacción durante 2 horas a 20°C, se dializó utilizando tubos de membrana SpectraPor (límite de peso molecular 3500) a baja conductividad (<100 μ S). El Compuesto (1) se obtuvo por evaporación bajo una presión reducida para proporcionar un sólido oscuro (5 g). El análisis mediante espectrometría de masas encontró m/z 499 (M-H)⁻. Requiere M⁺=500.

25 Ejemplo 2

Tintas

Se pueden preparar las tintas que se describen en las Tablas I y II, en las que el Compuesto que se describe en la
30 primera columna es el compuesto preparado en el Ejemplo 1. Los números que se dan desde la segunda columna en adelante se refieren al número de partes del ingrediente relevante, y todas las partes son en peso. Las tintas se pueden aplicar al papel mediante impresión por inyección de tinta térmica o piezoeléctrica.

En las Tablas I y II se utilizan las siguientes abreviaturas:

35 PG = propilenglicol
DEG = dietilenglicol
40 NMP = N-metil pirrolidona
DMK = dimetil cetona
IPA = isopropanol
45 MEOH = metanol
2P = 2-pirrolidona
50 MIBK = metil isobutil cetona
P12 = propano-1,2-diol
BDL = butano-2,3-diol
55 CET = bromuro de cetil amonio
PHO = Na₂HPO₄ y
60 TBT = butanol terciario
TDG = tiodiglicol

65

ES 2 271 581 T3

TABLA I

Compuesto	Contenido de colorante	Agua	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Estearato de Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2,0	80	5		6	4					5	
1	3,0	90		5	5		0,2					
1	10,0	85	3		3	3				5	1	
1	2,1	91		8								1
1	3,1	86	5					0,2	4			5
1	1,1	81			9		0,5	0,5			9	
1	2,5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
1	5	65		20					10			
1	2,4	75	5	4		5				6		5
1	4,1	80	3	5	2	10		0,3				
1	3,2	65		5	4	6			5	4	6	5
1	5,1	96								4		
1	10,8	90	5						5			
1	10,0	80	2	6	2	5			1		4	
1	1,8	80		5							15	
1	2,6	84			11						5	
1	3,3	80	2			10				2		6
1	12,0	90				7	0,3		3			
1	5,4	69	2	20	2	1					3	3
1	6,0	91			4						5	

ES 2 271 581 T3

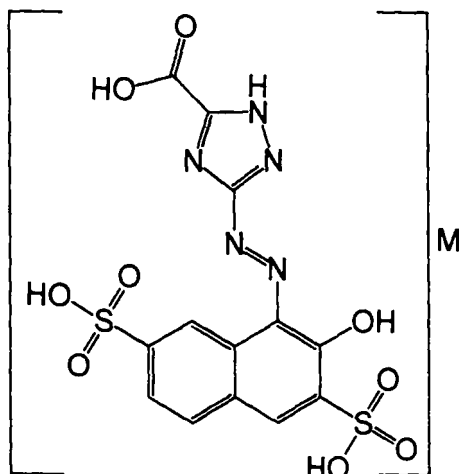
TABLA II

Compuesto	Contenido de colorante	Agua	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3,0	80	15			0,2					5	
1	9,0	90		5						1,2		5
1	1,5	85	5	5		0,15	5,0	0,2				
1	2,5	90		6	4					0,12		
1	3,1	82	4	8		0,3						6
1	0,9	85		10					5	0,2		
1	8,0	90		5	5			0,3				
1	4,0	70		10	4				1		4	11
1	2,2	75	4	10	3				2		6	
1	10,0	91			6						3	
1	9,0	76		9	7		3,0			0,95	5	
1	5,0	78	5	11							6	
1	5,4	86			7						7	
1	2,1	70	5	5	5	0,1	0,2	0,1	5	0,1	5	
1	2,0	90		10								
1	2	88						10				
1	5	78			5			12			5	
1	8	70	2		8			15			5	
1	10	80						8			12	
1	10	80		10								

REIVINDICACIONES

1. Una tinta que comprende:

(a) Un compuesto quelato metálico de Fórmula (1) o una sal del mismo, en donde M es níquel;



Fórmula (1)

y (b) un medio líquido.

2. Una tinta según la reivindicación 1 en la que el medio líquido comprende una mezcla de agua y un disolvente orgánico.

3. Una tinta según la reivindicación 1 ó 2 que comprende

(i) de 1 a 10 partes del compuesto de la Fórmula (1) o una sal del mismo;

(ii) de 2 a 60 partes de disolvente orgánico soluble en agua; y

(iii) de 30 a 97 partes de agua;

donde todas las partes son en peso y la suma de las partes (i)+(ii)+(iii)=100.

4. Una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene una viscosidad a 25°C menor de 20 cP.

5. Una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene una viscosidad a 25°C menor de 5 cP.

6. Una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un pH de 7 a 10.

7. Un proceso para imprimir una imagen sobre un sustrato que comprende aplicar a éste por medio de una impresora de inyección de tinta una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

8. Un sustrato impreso con una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes o por medio de un proceso según la reivindicación 7.

9. Un cartucho para impresora de inyección de tinta que comprende una cámara y tinta, en el que la tinta está presente en la cámara y la tinta es tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10. Una impresora de inyección de tinta que contiene un cartucho para impresora de inyección de tinta, en la que el cartucho para impresora de inyección de tinta es tal como se ha definido en la reivindicación 9.