

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 376**

51 Int. Cl.:  
**C09D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09177966 .0**  
96 Fecha de presentación: **04.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2196507**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **TINTA PARA LA IMPRESIÓN POR CHORROS DE TINTA.**

30 Prioridad:  
**12.12.2008 DE 102008061737**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

73 Titular/es:  
**Evonik Carbon Black GmbH  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau, DE**

72 Inventor/es:  
**Tauber, Gerd; Kalbitz, Werner;  
McIntosh, Ralph; Batz-Sohn, Christoph y  
Karl, Alfons**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 368 376 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).

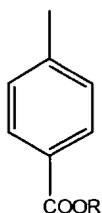
**DESCRIPCIÓN**

Tinta para la impresión por chorros de tinta

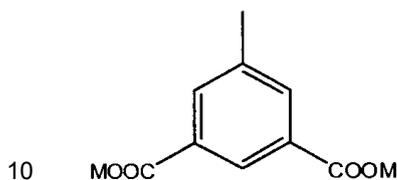
El invento se refiere a una tinta para la impresión por chorros de tinta, a su producción así como a su utilización.

5 A partir del documento de patente europea EP 0 969 052 se conocen unos negros de carbono oxidados con ozono que tienen un contenido de materiales volátiles mayor que 10 % en peso y una relación de CTAB/yodo mayor que 2 m<sup>2</sup>/g.

A partir del documento EP 1 061 106 se conocen unas tintas para la impresión por chorros de tinta que contienen un agente colorante con grupos funcionales, realizándose que unos grupos de éster

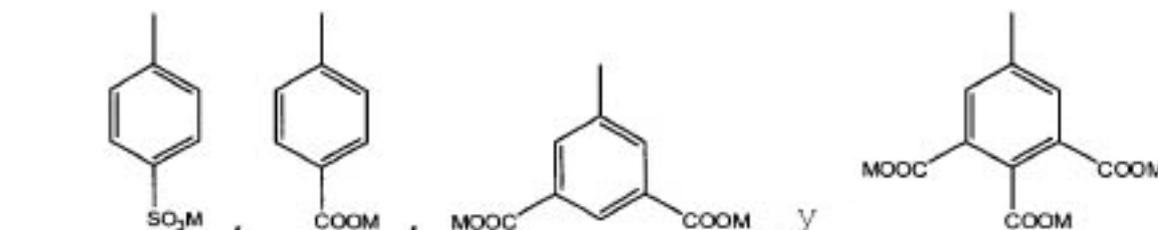


mejoran el sangrado y la resistencia al agua y unos grupos



mejoran la dispersabilidad en agua.

Además, a partir del documento EP 1 061 107 se conocen unas tintas para la impresión por chorros de tinta que contienen un agente colorante con grupos funcionales, mejorando los -R<sub>1</sub>-COOM y -Ar-CONHR<sub>1</sub>COOM el sangrado y la resistencia al agua y mejorando los grupos



la dispersabilidad en agua.

20 Es misión del invento poner a disposición una tinta para la impresión por chorros de tinta que al imprimir muestre un pequeño sangrado (en inglés "Intercolor Bleeding") y al mismo tiempo presente una buena densidad óptica, pudiendo la densidad óptica y el sangrado de la tinta regularse deliberadamente mediante la relación del pigmento al negro de carbono oxidado.

Es objeto del invento una tinta para la impresión por chorros de tinta, que está caracterizada porque ella contiene por lo menos un pigmento y por lo menos un negro de carbono oxidado que tiene un contenido de materiales volátiles de 10 % a 30 %.

25 En este caso, el pigmento y el negro de carbono oxidado no son idénticos. Esto significa que en el caso de que el pigmento sea un negro de carbono oxidado, el pigmento y el negro de carbono oxidado se diferencian en sus datos físicos y químicos.

El negro de carbono oxidado puede tener de manera preferida un contenido de materiales volátiles (según la norma DIN 53552) de 15 % a 25 %:

## ES 2 368 376 T3

- El negro de carbono oxidado puede tener una superficie según BET (según la norma ISO 4652) de 5 a 1.100 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 30 a 700 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferida de 50 a 400 m<sup>2</sup>/g.
- El negro de carbono oxidado puede tener un valor de OAN (según la norma ISO 4656) de 40 a 200 ml/100 g, de manera preferida de 60 a 180 ml/100 g, de manera especialmente preferida de 100 a 170 ml/100 g.
- 5 El negro de carbono oxidado puede tener un valor de pH (según la norma ISO 787-9) de 1 a 7, de manera preferida de 2 a 5, de manera especialmente preferida de 2 a 4.
- El negro de carbono oxidado puede ser un negro de carbono de gas, de llama, térmico, de horno, de canal o de plasma oxidado.
- 10 El negro de carbono oxidado se puede producir por tratamiento de un negro de carbono con un agente de oxidación, por ejemplo peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, ozono, oxígeno (puro o en forma de aire), bromato de potasio y/o perborato de sodio.
- Como pigmento se puede emplear un material de carbono o un pigmento cromático.
- Como pigmento cromático se puede utilizar por ejemplo un pigmento de color amarillo, anaranjado, rojo, magenta, violeta, azul, cian, verde o pardo. De manera preferida, como pigmento cromático se puede emplear un pigmento inorgánico de color azul, por ejemplo azul de hierro, azul ultramarino, azul de cobalto o un pigmento azul de fases mixtas o un pigmento orgánico de color azul, por ejemplo azul de ftalocianina o azul de indantreno.
- 15 Como material de carbono se puede emplear un negro de carbono, polvos de grafito, fibras de grafito, fibras de carbono, fibrillas de carbono, nanotubos de carbono (en inglés Carbon Nanotubes), aerogeles, aerogeles de carbono, tejidos de carbono, productos de carbono vítreos, carbón activo o fullerenos.
- 20 Como negro de carbono se pueden emplear un negro de carbono de horno, un negro de carbono de gas, un negro de carbono de canal, un negro de carbono de llama, un negro de carbono térmico, un negro de carbono de acetileno, un negro de carbono de plasma, un negro de carbono de inversión, que se conoce a partir del documento de patente alemana DE 195 21 565, negros de carbono que contienen Si, conocidos a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 98/45361 o del documento DE 196 13 796, o negros de carbono que contienen metales, que se conocen a partir del documento WO 98/42778, un negro de carbono de arco eléctrico y unos negros de carbono, que son productos secundarios de procesos químicos de producción.
- 25 El pigmento puede ser activado mediante reacciones antepuestas. El pigmento puede ser un negro de carbono no oxidado.
- 30 Se pueden emplear unos materiales de carbono, que se utilizan como materiales de carga reforzadores en mezclas de cauchos. Se pueden emplear negros de carbono cromáticos. Otros materiales de carbono pueden ser un negro de carbono de conductividad, un material de carbono para la estabilización frente a los rayos UV (ultravioletas), un material de carbono como material de carga en otros sistemas distintos de los cauchos tales como por ejemplo en un betún o en un material sintético, o un material de carbono como agente de reducción en la metalurgia.
- 35 La relación ponderal del pigmento al negro de carbono oxidado puede ser de 0,5 a 0,1, de manera preferida de 0,3 a 0,2.
- El contenido de pigmento y de negro de carbono oxidado puede ser de 1 a 7 % en peso, de manera preferida de 3 a 5 % en peso, referido a la tinta para la impresión por chorros de tinta.
- El contenido de negro de carbono oxidado puede ser de 0,5 a 5,6 % en peso, de manera preferida de 3,5 a 6,3 % en peso, referido a la tinta para la impresión por chorros de tinta.
- 40 El contenido de pigmento puede ser de 0,05 a 2,8 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 1,5 % en peso, referido a la tinta para la impresión por chorros de tinta.
- La tinta para la impresión por chorros de tinta conforme al invento puede contener un agente humectante o puede estar exenta de agentes humectantes.
- Como agentes humectantes se pueden utilizar agentes humectantes aniónicos, catiónicos y/o no iónicos.
- 45 Como agente humectante aniónico se puede utilizar un material condensado de ácido naftalenosulfónico, por ejemplo Tamol, o un lignina-sulfonato, por ejemplo Vanisperse CB.

Como agente humectante catiónico se puede utilizar por ejemplo un éster graso catiónico, por ejemplo Akypoquat 132 de la entidad Kao Chemicals GmbH, un yoduro de fluoroalquilamonio cuaternario, por ejemplo Bayowet FT 738 VP AC 2023 de la entidad Bayer AG, homopolímeros catiónicos, por ejemplo DP2-7949 de la entidad Ciba Geigy Chemicals, polímeros catiónicos, por ejemplo DP7-7961, DP7-7962 o DP7-7963 de la entidad Ciba Geigy Chemicals, fosfatidilcolina, por ejemplo Epikuron 200 de la entidad Lukas Meyer, una amina grasa etoxilada, por ejemplo Ethoxamine SF 11 y Ethoxamine SF 15 de la entidad Witco, una formulación de un ácido carboxílico y una diamina, por ejemplo Forbest 610 de la entidad Lukas Meyer, resinas de condensación catiónicas, por ejemplo Magnafloc 1797 de la entidad Ciba Speciality Chemicals, cloruro de dimetil-alquil de C 12/14-bencil-amonio, por ejemplo Protectol KLC 50 de la entidad BASF, metosulfato de coco-pentaetoximetil-amonio, por ejemplo Rewoquat CPEM de la entidad Witco Surfactants GmbH, ácido ricinoleico propilamido - metosulfato de trimetil-amonio, por ejemplo Rewoquat RTM 50 de la entidad Witco Surfactants GmbH, una alquil-imidazolina, por ejemplo Sochamine 35 de la entidad Witco Surfactants GmbH.

Como agente humectante no iónico se puede emplear un compuesto tomado del conjunto formado por ácidos poli(oxietilen)-acrílicos reticulados, compuestos oxietilados de alcoholes grasos, nonilfenol-poliglicol-éteres, una poli(vinilpirrolidona), ésteres con ácidos grasos de glicerol, ésteres con ácidos grasos de propilenglicol, ésteres con ácidos grasos de sorbitán, poli(oxietilen)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán, tetra(ácido oleico)-poli(oxietilen)-sorbitol, poli(oxietilen)-alquil-éteres, poli(oxietilen)-alquil-fenil-éteres, un poli(oxietilen)-poli(oxipropilen)-glicol, poli(oxietilen)-poli(oxipropilen)-alquil-éteres, ésteres con ácidos grasos de poli(etilenglicoles), ésteres con ácidos grasos de alcoholes superiores, ésteres con ácidos grasos de alcoholes polivalentes.

La tinta para la impresión por chorros de tinta puede contener por lo menos un disolvente. El disolvente puede ser agua, alcoholes, tales como por ejemplo 1,2-hexanodiol, éteres de glicoles, tales como por ejemplo di(propilenglicol), heterociclos tales como por ejemplo 2-pirrolidona, o glicerol.

La tinta para la impresión por chorros de tinta conforme al invento puede contener adicionalmente uno o varios aditivos, tales como agentes biocidas, cetonas, glicoles, alcoholes o mezclas de los compuestos antes mencionados. Estos aditivos se pueden añadir para aplicaciones especiales, y por ejemplo pueden consistir también en monómeros, oligómeros o compuestos polímeros. Estos aditivos pueden producir mejoramientos de propiedades tales como el grado de dispersamiento, la estabilidad en almacenamiento, la estabilidad frente a la congelación, el comportamiento de desecación, la capacidad de formación de películas, la mojabilidad y/o la fijación a determinados materiales de soporte, tales como los de papel, metal, vidrio, polímeros, fibras, cuero, madera, hormigón o caucho.

El agente biocida se puede añadir en unas proporciones de 0,01 - 1,0 % en peso. Como agente biocida se pueden utilizar derivados de isotiazolinona, compuestos que desprenden formaldehído, o productos combinados de ambas clases de productos. Por ejemplo, como agente biocida se pueden emplear Parmetol de la entidad Schülke & Mayr, Ebotec de la entidad Bode Chemie, Acticide de la entidad Thor Chemie o Proxel de la entidad Zeneca.

La tinta para la impresión por chorros de tinta conforme al invento puede contener un colorante.

Como colorantes se pueden emplear compuestos azoicos. Los compuestos azoicos pueden ser ácido 2-[4-(1-hidroxi-6-fenilamino-3-sulfo-naftalen-2-ilazo)-6-sulfo-naftalen-1-ilazo]-5-metil-benceno-1,4-disulfónico, ácido 5-[4-(4-(7-[2-etoxi-4-(4-metil-2-sulfo-fenilazo)-6-sulfo-naftalen-1-ilazo]-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-1-ilamino)-6-fenilsulfanil-[1,3,5]triazin-2-ilamino)-fenilazo]-2-hidroxi-benzoico y 6-amino-4-hidroxi-3-[[7-sulfonato-4-[(4-sulfonato-fenil)azo]-1-naftil]azo]-naftaleno-2,7-disulfonato tetrasódico, Mordant Blue (azul) 13, Mordant Green (verde) 17, Direct Black (negro) 195, Acid Black 1 o Acid Black 2.

La tinta para la impresión por chorros de tinta conforme al invento puede contener un aditivo que apoya el dispersamiento. El aditivo que apoya el dispersamiento se puede emplear en unas proporciones de 0,1 - 30 % en peso, de manera preferida de 0,3 - 10 % en peso, referidas a la tinta. El peso molecular del aditivo que apoya el dispersamiento puede ser de 1.000 a 20.000 g/mol, de manera preferida de 14.500 a 17.000 g/mol. El índice de ácido del aditivo que apoya el dispersamiento puede ser de 120 a 320, de manera preferida de 180 a 280. Como aditivo que apoya el dispersamiento se pueden utilizar copolímeros de estireno y ácido acrílico. Los copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, alternantes, de bloques o por injerto. Por ejemplo, como aditivo que apoya el dispersamiento se puede emplear Joncryl 678, Joncryl 680, Joncryl 682 o Joncryl 690 de la entidad Johnson Polymer B.V. Como aditivo que apoya el dispersamiento se pueden utilizar unas formas completamente neutralizadas con un hidróxido de amonio o de un metal alcalino, en particular formas neutralizadas con NaOH, que utilizan copolímeros de estireno y ácido acrílico.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la producción de la tinta para la impresión por chorros de tinta, que está caracterizado porque el pigmento se dispersa en por lo menos un disolvente, a continuación se añade el negro de carbono oxidado con ozono, que tiene un contenido de materiales volátiles de 10 % a 30 %, y se dispersa de nuevo.

Para el dispersamiento del pigmento se puede añadir un agente humectante. Para el dispersamiento del negro de carbono oxidado se puede añadir un agente humectante.

El dispersamiento se puede efectuar con molinos de perlas, aparatos que trabajan con ultrasonidos, agitadores de paletas, disolvedores o un Ultra-Turrax. A continuación del dispersamiento, la tinta se puede centrifugar o filtrar.

Para el ajuste de un valor ácido del pH de la tinta se pueden utilizar ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico. El valor del pH de la tinta puede ser de 7 a 12, de manera preferida de 8 a 10.

- 5 La tinta conforme al invento se puede utilizar para la impresión o estampación de papel, metal, láminas, materiales textiles o vidrio.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para mejorar el sangrado en el caso de tintas para la impresión por chorros de tinta, que está caracterizado porque la tinta contiene por lo menos un pigmento y por lo menos un negro de carbono oxidado con ozono que tiene un contenido de materiales volátiles de 10 % a 30 %.

- 10 La tinta para la impresión por chorros de tinta conforme al invento tiene la ventaja de que se mejora el sangrado frente al estado de la técnica, al mismo tiempo que posee una buena densidad óptica.

#### Ejemplos

##### 1. Preparación previa de la suspensión

- 15 Todos los componentes, aparte del pigmento y del negro de carbono oxidado, se disponen previamente en un recipiente y se homogeneizan mediando agitación. El pigmento se incorpora gradualmente en la solución mediando lenta agitación (o bien a mano o con un dispositivo agitador lento).

##### 2. Dispersamiento

- 20 La dispersión previamente preparada en el punto 1 se dispersa con un aparato de ultrasonidos. A continuación, la cantidad de negro de carbono oxidado se incorpora gradualmente y se dispersa de nuevo. En la centrifugadora se pueden separar con respecto de la suspensión obtenida las partículas muy gruesas. En la Tabla 1 se representan las composiciones y propiedades de las suspensiones producidas.

Tabla 1:

		Suspensión 1	Suspensión 2	Suspensión 3	Suspensión 4
Printex U	%	15,0	15,0	-	2,8
Printex U oxidado con ozono	%	-	-	15,0	12,2
Direct Black 195	%	-	1,0	-	0,2
Acticide MBS	%	0,3	0,3	0,3	0,3
DMEA		ajustado a un valor del pH de 9,0			
Agua desionizada (VE)	%	84,7	84,7	84,8	84,5
Consistencia		sólida	líquida	líquida	líquida
Grado de dispersamiento en microscopio óptico		no aplicable	bueno	bueno	bueno

5 Como pigmento se emplea el negro de carbono de gas Printex U. El Printex U es un negro de carbono de gas no oxidado de la entidad Evonik Degussa GmbH con un tamaño de partículas primarias de 25 nm. El Direkt Black 195 es un colorante azoico de FujiFilm Imaging Colorants. El DMEA es el dimetilaminoetanol de la entidad Merck. Como negro de carbono oxidado se emplea el Printex U oxidado con ozono, que ha sido oxidado con ozono de acuerdo con el documento EP 0 969 052. La suspensión 1, a causa de la consistencia sólida, no puede ser transformada ulteriormente en la tinta.

3. Producción de la tinta para la impresión por chorros de tinta e incorporación dosificada del negro de carbono oxidado.

10 Se produce una mezcla previa a base de todos los aditivos para tintas y disolventes, mediando agitación. La mezcla previa obtenida se añade cuidadosamente mediando lenta agitación a la suspensión obtenida en el punto 2. En la centrifugadora se pueden separar algunas partículas muy gruesas con respecto de la suspensión obtenida.

En la Tabla 2 se reproducen las composiciones y propiedades de las tintas de referencia y de la tinta conforme al invento que se basa en un pigmento y un negro de carbono oxidado.

15 El examen en microscopio óptico del grado de dispersamiento se efectuó con un aumento de 500 veces. Se pueden reconocer bien las partículas gruesas > 1 µm.

Escala de valoración:

Muy buena: ninguna porción gruesa > 1 µm

Buena: muy pocas porciones gruesas > 1 µm

20 Mala: muchas porciones gruesas > 1 µm.

ES 2 368 376 T3

Tabla 2:

		Tinta de referencia 1	Tinta de referencia 2	Tinta 1 conforme al invento
Suspensión 2	%	30,0	-	-
Suspensión 3	%	-	30,0	-
Suspensión 4	%	-	-	30,0
1,2-propanodiol	%	6,0	6,0	6,0
1-metoxi-2-propanol	%	5,0	5,0	5,0
Di(propilenglicol)	%	3,0	3,0	3,0
PEG 10000	%	0,6	0,6	0,6
IDIS@solv.hd	%	1,6	1,6	1,6
DMEA		ajustado a un pH de 8,5		
Agua desionizada		53,8	53,8	53,8
Ensayos de impresión con una impresora de oficina Canon S750				
Densidad óptica sobre un papel para copias Inapa Tecno Office		1,49	1,25	1,47
Densidad óptica sobre un papel para impresión por chorros de tinta Canon HR-101		1,53	1,35	1,50
Sangrado sobre un papel para copias Inapa Copy Papier		3	1	1
Sangrado sobre un papel para copias Kompass Copy Papier		3	1	1

El 1,2-propanodiol es distribuido por la entidad Sigma-Aldrich, los 1-metoxi-2-propanol, di(propilenglicol) y PEG 10000 son productos de la entidad Merck Schuchhardt y el IDIS@solv.hd es un producto de la entidad Evonik Degussa GmbH.

- 5 Con ayuda de una impresora de oficina por chorros de tinta Canon-BJC-S750 se producen pruebas de impresión sobre un papel para copias y sobre un papel para la impresión por chorros de tinta. Para esto, la tinta es previamente desaireada en vacío y es introducida y envasada en un cartucho de impresión Original limpio. Las pruebas de impresión se secan durante 24 h a la temperatura ambiente. La densidad óptica se determina con un densitómetro.

- 10 El sangrado se valora visualmente bajo un microscopio estéreo de acuerdo con la escala de valoración representada en la Figura 1.

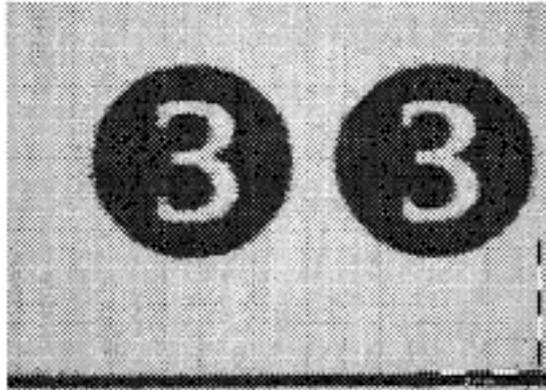
La tinta 1 conforme al invento muestra frente a las tintas de referencia 1 y 2 unos excelentes resultados en la densidad óptica sobre un papel para copias y un papel para la impresión por chorros de tinta así como un pequeño sangrado.

**REIVINDICACIONES**

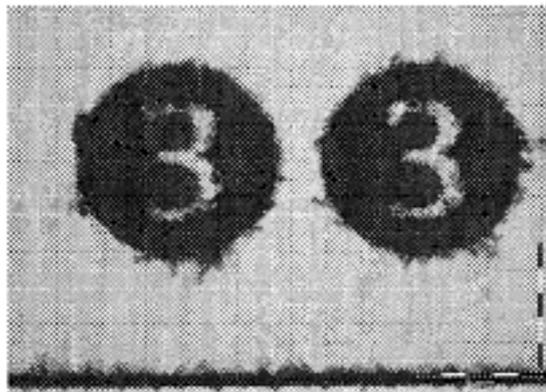
1. Tinta para la impresión por chorros de tinta, caracterizada porque ella contiene por lo menos un pigmento y por lo menos un negro de carbono oxidado con ozono que tiene un contenido de materiales volátiles (según la norma DIN 53552) de 10 % a 30 %.
- 5 2. Tinta para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación ponderal del pigmento al negro de carbono oxidado es de 0,5 a 0,1.
3. Tinta para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, caracterizada porque el contenido de negro de carbono oxidado es de 0,5 a 5,6 % en peso.
- 10 4. Tinta para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el contenido de pigmento es de 0,05 a 2,8 % en peso.
5. Procedimiento para la producción de la tinta para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento se dispersa en por lo menos un disolvente, a continuación se añade el negro de carbono oxidado con ozono que tiene un contenido de materiales volátiles (según la norma DIN 53552) de 10 % a 30 %, y se dispersa de nuevo.
- 15 6. Utilización de la tinta para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, para la impresión y estampación de materiales textiles, metales, láminas, vidrio y papel.
7. Procedimiento para el mejoramiento del sangrado en el caso de la tinta para la impresión por chorros de tinta, caracterizado porque la tinta contiene por lo menos un pigmento y por lo menos un negro de carbono oxidado con ozono que tiene un contenido de materiales volátiles (según la norma DIN 53552) de 10 % a 30 %.

20

Nota 1:



Nota 2:



Nota 3:

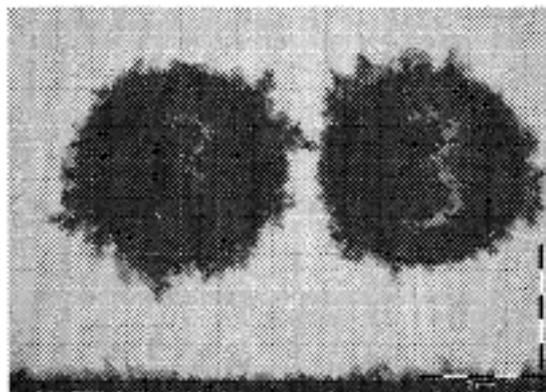


Figura 1