

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 937**

21 Número de solicitud: 201130841

51 Int. Cl.:

C09B 31/08 (2006.01)

C07C 245/08 (2006.01)

C07C 245/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **24.05.2011**

30 Prioridad:
18.06.2010 TW 099119826

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2012

71 Solicitante/s:
EVERLIGHT USA, INC.
10507 Southern Loop Blvd.
Pineville, NC North Carolina 28134, US

72 Inventor/es:
HSIAO-SAN, Chen y
JEN-FANG , Lin

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

54 Título: **COMPUESTOS COLORANTES AZULES, ROJOS Y AMARILLOS Y COMPOSICIÓN DE TINTA NEGRA QUE COMPRENDE LOS MISMOS.**

57 Resumen:

Se proporciona una nueva composición de tinta negra. En la composición de tinta negra de la presente invención, los compuestos colorantes incluyen un compuesto colorante azul de fórmula (I), un compuesto colorante rojo de fórmula (II) y un compuesto colorante amarillo de fórmula (III). La composición de tinta negra de la presente invención es adecuada para impresión por inyección de tinta para mejorar la solidez a la luz y las propiedades de impresión.

ES 2 384 937 A1

DESCRIPCIÓN

**COMPUESTOS COLORANTES AZULES, ROJOS Y AMARILLOS Y
COMPOSICIÓN DE TINTA NEGRA QUE COMPRENDE LOS MISMOS**

1. Campo de la Invención

La presente invención se refiere a una composición de tinta negra y, más
5 particularmente, a una composición de colorante negro que incluye compuestos
colorantes azules, rojos y amarillos para impresión por inyección de tinta.

2. Antecedentes de la Invención

La tecnología de impresión por inyección de tinta es una impresión libre de
impactos, proporciona imágenes claras y no granuladas y tiene grandes propiedades
10 tales como solidez al agua, solidez a la luz, densidad óptica, estabilidad al
almacenamiento y ausencia de obturación, etc. La propiedad de solidez a la luz de los
compuestos colorantes en una composición de tinta es esencial para ser aplicada en la
impresión por inyección de tinta.

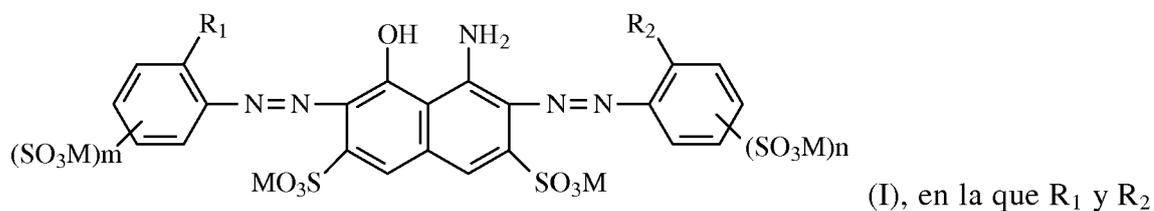
Existen muchos compuestos colorantes desarrollados para impresión por
15 inyección de tinta; sin embargo, las composiciones de tinta actuales todavía tienen
muchas desventajas. Por ejemplo, las Patentes de EE. UU. N° 4694303, 5062892 y
7288142 divulgan composiciones colorantes de tinta negra, que incluyen C.I. Food
Black 2. Sin embargo, estas composiciones tienen escasa solidez a la luz. La Patente
Taiwanesa N° I265193 y la Publicación de Patente Taiwanesa N° 200628564 divulgan
20 composiciones de tinta negra mezcladas con colorante, que no obstante tienen escasa
solidez a la luz. Para mejorar la solidez a la luz, la Patente de EE. UU. N° 7387667
divulga una composición de colorante negro; sin embargo, la solidez a la luz de esta
composición de colorante negro necesita mejorarse adicionalmente.

De acuerdo con esto, existe una necesidad urgente de desarrollar una composición
25 de tinta negra que tenga mejores propiedades de los compuestos colorantes y que
cumpla los requisitos precedentes.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una nueva composición de tinta negra, que incluye de 0,1 a 15% en peso de compuestos colorantes; de 5 a 60% en peso de un disolvente orgánico; y agua.

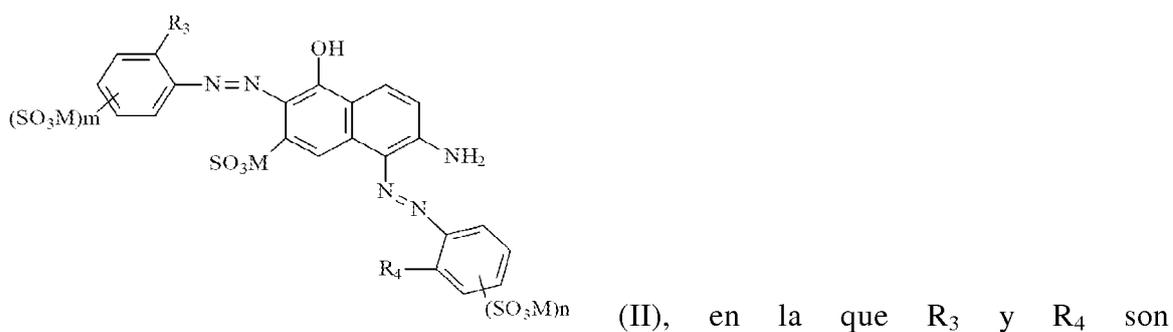
- 5 Los compuestos colorantes de la composición de tinta negra de la presente invención incluyen un compuesto colorante azul que tiene una estructura de fórmula (I):



son independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1;

- 10 y n es 0 o 1.

Los compuestos colorantes de la composición de tinta negra de la presente invención incluyen un compuesto colorante rojo que tiene una estructura de fórmula (II):



- 15 independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

Los compuestos colorantes de la composición de tinta negra de la presente invención incluyen un compuesto colorante amarillo que tiene una estructura de fórmula (III):



(III), en la que R_5 y R_6 son

independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

Específicamente, la presente invención proporciona una composición de tinta
 5 negra, que incluye un compuesto colorante azul, un compuesto colorante rojo y un
 compuesto colorante amarillo. Estos compuestos colorantes se preparan además para
 formar la composición de tinta negra para imprimirse o teñirse sobre un sustrato
 orgánico. El sustrato orgánico puede ser lana, seda, nailon, papel o cuero.
 Particularmente, el papel o el cuero al que se ha aplicado la composición de tinta negra
 10 de la presente invención tiene mejor coloración, solidez a la luz y calidad de teñido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 proporciona un espectro de ^{13}C NMR del compuesto de fórmula (I-1);

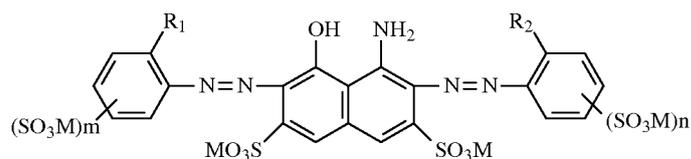
la FIG. 2 proporciona un espectro de ^{13}C NMR del compuesto de fórmula (II-1);

la FIG. 3 proporciona un espectro de ^{13}C NMR del compuesto de fórmula (III-1);

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los siguientes ejemplos específicos se usan para ilustrar la presente invención.
 Un experto en la técnica puede concebir fácilmente las otras ventajas y efectos de la
 presente invención.

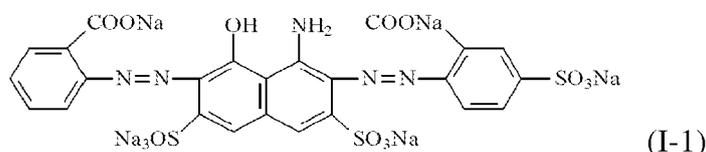
A fin de obtener una composición de tinta negra, la presente invención
 20 proporciona un nuevo compuesto colorante azul que tiene una estructura de fórmula
 (I)



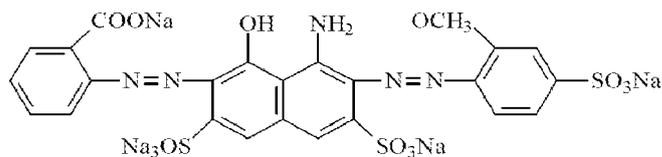
(I), en la que R_1 y R_2 son

independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

En una realización, el compuesto colorante azul de la presente invención puede tener una estructura de la siguiente fórmula (I-1) o (I-2).



(I-1)



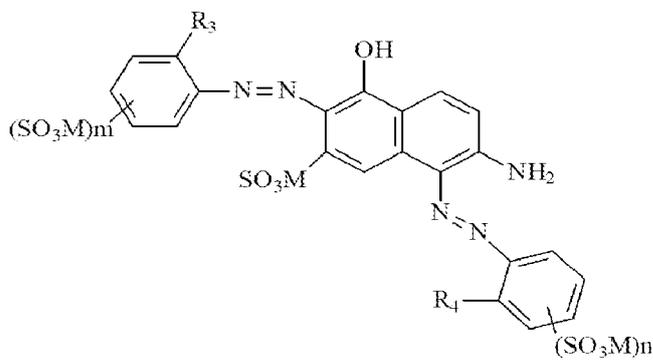
(I-2)

El compuesto de fórmula (I) es un compuesto colorante azul, que puede usarse para una composición de tinta azul.

La siguiente realización proporciona la preparación del compuesto colorante que tiene una estructura de fórmula (I). Ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disuelve en agua y se añade solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0, y preferiblemente a de 5 a 8°C y pH de 0,8 a 1,2. Se realiza una reacción de la solución de sal de diazonio y ácido H o su sal (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico o su sal) para formar una combinación ácida. Subsiguientemente, se realiza además una reacción de diazotización de ácido antranílico o su sal para formar una combinación básica con el compuesto de acoplamiento previo. A continuación, el producto en bruto se precipita con NaCl y se filtra para obtener una torta. La torta se disuelve en agua, se ajusta con solución de

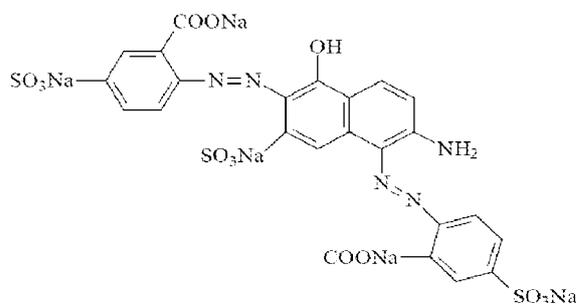
NaOH al 45% para tener pH 8-9, se desala a través de ósmosis inversa y a continuación se seca para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (I-1).

La presente invención proporciona además un compuesto colorante rojo que tiene una estructura de fórmula (II):

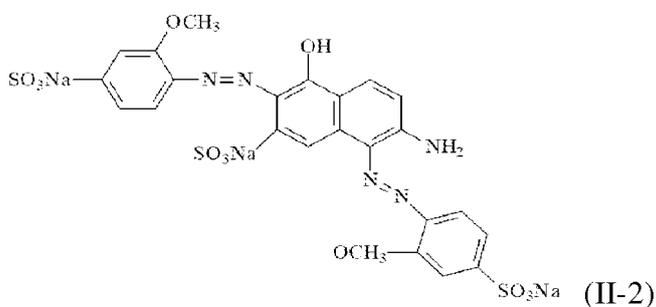


5 (II), en la que R_3 y R_4 son independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

En una realización, el compuesto colorante rojo de la presente invención puede tener una estructura de la siguiente fórmula (II-1) o (II-2).



10 (II-1)

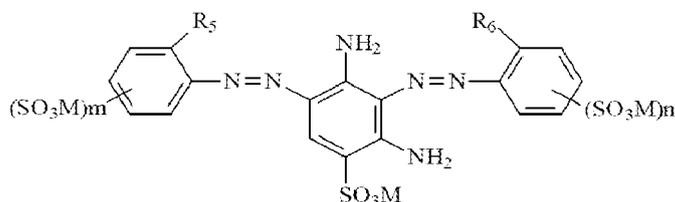


(II-2)

El compuesto de fórmula (II) es un compuesto colorante rojo, que puede usarse para una composición de tinta roja.

La siguiente realización proporciona la preparación del compuesto colorante que tiene una estructura de fórmula (II). Ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disuelve en agua y se añade solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 5 10°C y pH de 0,5 a 2,0, y preferiblemente a de 5 a 8°C y pH de 0,8 a 1,2. A continuación, se realiza una reacción de la solución de sal de diazonio y ácido J o su sal (ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico o su sal) para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipita con NaCl y se filtra para obtener una torta. La torta se disuelve en agua, se ajusta con 10 NaOH al 45% para tener pH 8-9, se desala a través de ósmosis inversa y a continuación se seca para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (II-1).

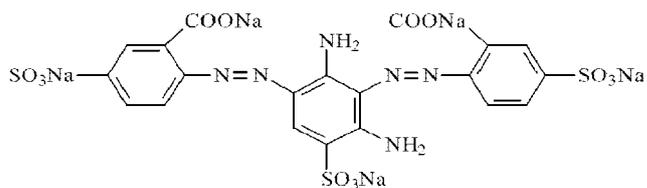
La presente invención proporciona además un compuesto colorante amarillo que tiene una estructura de fórmula (III):



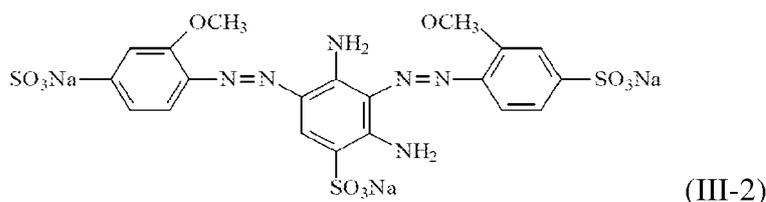
(III), en la que R_5 y R_6 son

15 independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

En una realización, el compuesto colorante amarillo de la presente invención puede tener una estructura de la siguiente fórmula (III-1) o (III-2).



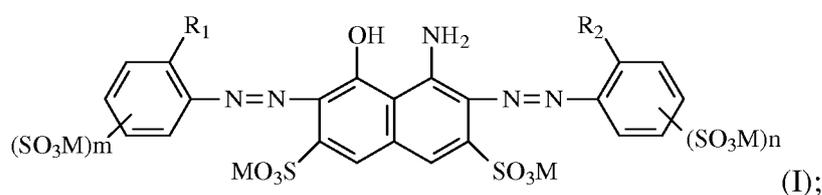
(III-1)

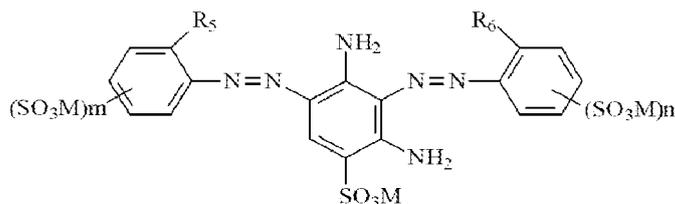
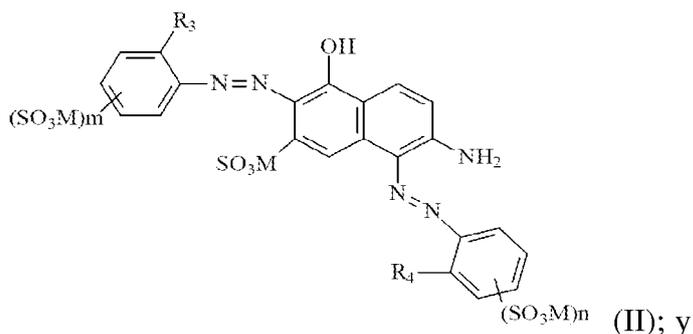


El compuesto de fórmula (III) es un compuesto colorante amarillo, que puede usarse para una composición de tinta amarilla.

La siguiente realización proporciona la preparación del compuesto colorante que
 5 tiene una estructura de fórmula (III). Ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disuelve en agua y se añade solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0, y preferiblemente a de 5 a 8°C y pH de 0,8 a 1.2. A continuación, se realiza una reacción de la solución de sal de diazonio y ácido
 10 2,4-diaminobencenosulfónico o su sal para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipita con NaCl y se filtra para obtener una torta. La torta se disuelve en agua, se ajusta con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desala a través de ósmosis inversa y a continuación se seca para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula
 15 (III-1).

La presente invención proporciona además una nueva composición de tinta negra que incluye de 0,1 a 15% en peso de compuestos colorantes, basado en el peso total de la composición de tinta negra; un disolvente orgánico; y agua. Los compuestos colorantes de la composición de tinta negra incluyen los compuestos de fórmulas (I),
 20 (II) y (III):





y R₆ son independientemente Cl, COOM, NO₂ u OCH₃, M es H, Na, Li o NH₄; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

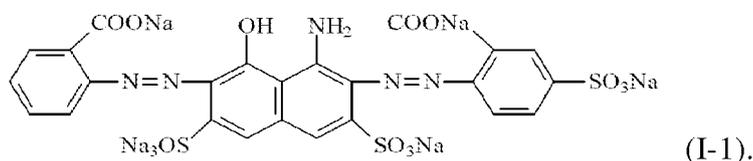
- 5 El disolvente orgánico de la composición de tinta negra se usa para disolver los compuestos colorantes. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, glicerina, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y trietanolamina.
- 10

En la composición de tinta de la presente invención, la cantidad del disolvente orgánico depende de las propiedades de la boquilla, la estabilidad de impresión y la estabilidad al almacenamiento. Generalmente, el disolvente orgánico es de 5 a 60% en peso, y preferiblemente de 10 a 40% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta.

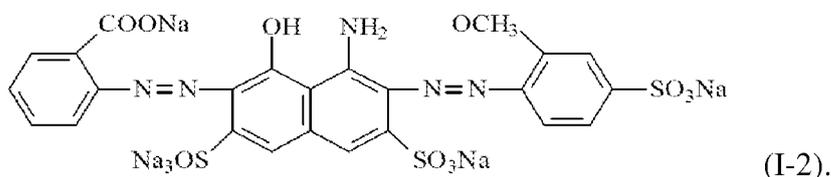
15

El agua de la composición de tinta negra de la presente invención puede ser agua destilada o agua desionizada, y preferiblemente es agua desionizada.

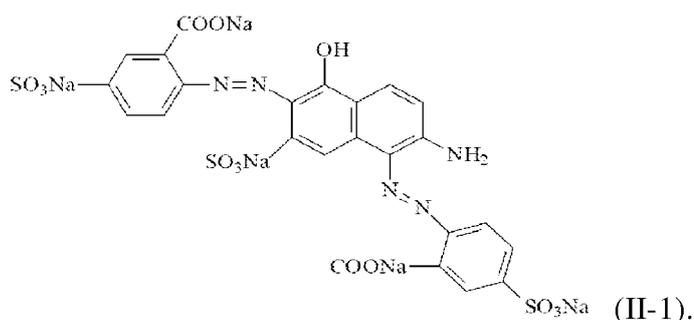
En una realización de los compuestos colorantes azules, R_1 y R_2 son ambos COOM, M es Na, y m y n son ambos 0 en el compuesto de fórmula (I). El compuesto colorante azul tiene así una estructura de fórmula (I-1):



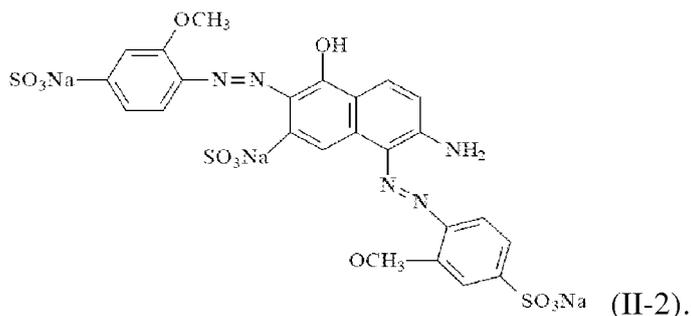
5 En otra realización de los compuestos colorantes azules, R_1 es COOM, R_2 es OCH₃, M es Na, y m y n son ambos 0 en el compuesto de fórmula (I). El compuesto colorante azul tiene así una estructura de fórmula (I-2):



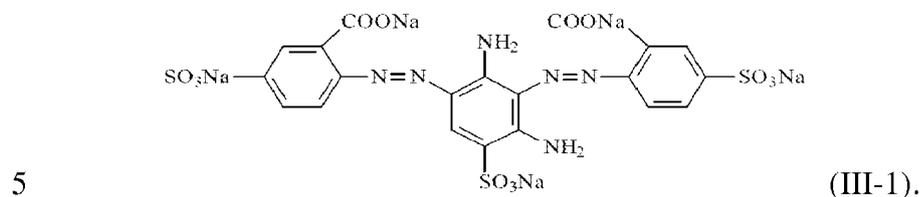
10 En una realización de los compuestos colorantes rojos, R_3 y R_4 son ambos COOM, M es Na, y m y n son ambos 1 en el compuesto de fórmula (II). El compuesto colorante rojo tiene así una estructura de fórmula (II-1):



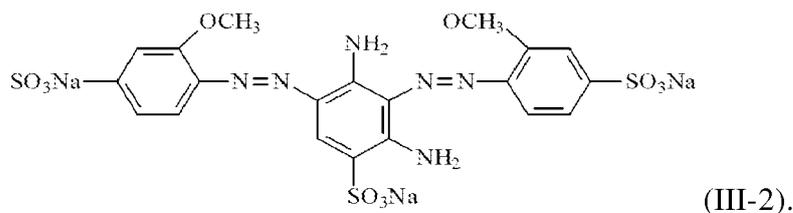
15 En otra realización de los compuestos colorantes rojos, R_3 y R_4 son ambos OCH₃, M es Na, y m y n son ambos 1 en el compuesto de fórmula (II). El compuesto colorante rojo tiene así una estructura de fórmula (II-2):



En una realización de los compuestos colorantes amarillos, R_5 y R_6 son ambos COOM, M es Na, y m y n son ambos 1 en el compuesto de fórmula (III). El compuesto colorante amarillo tiene así una estructura de fórmula (III-1):



En otra realización de los compuestos colorantes rojos, R_5 y R_6 son ambos OCH_3 , M es Na, y m y n son ambos 1 en el compuesto de fórmula (III). El compuesto colorante rojo tiene así una estructura de fórmula (III-2):



10 En la presente invención, la composición de tinta negra incluye de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 2 a 12% en peso, y más preferiblemente de 3 a 10% en peso de los compuestos colorantes, basado en el peso total de la composición de tinta negra.

En la composición de tinta negra de la presente invención, el compuesto de fórmula (I) es de 25 a 65% en peso, preferiblemente de 35 a 55% en peso; el
15 compuesto de fórmula (II) es de 15 a 45% en peso, preferiblemente de 20 a 40% en peso; y el compuesto de fórmula (III) es de 10 a 40% en peso, preferiblemente de 15 a

35% en peso, basado en el peso total de los compuestos colorantes.

La composición de tinta negra incluye además un tensioactivo para incrementar la viscosidad de la tinta y evitar que la boquilla se obture. En la composición de tinta negra de la presente invención, el tensioactivo es de 0,1 a 1% en peso, preferiblemente 5 de 0,1 a 0,5% en peso, y más preferiblemente de 0,1 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición de tinta negra. El tensioactivo puede ser, pero no se limita a, un tensioactivo de acetilenglicol o un tensioactivo de compuesto alcoxilado. El tensioactivo de acetilenglicol puede ser, por ejemplo, Surfynol 485, Surfynol 465, Surfynol 440, Surfynol 420 o Surfynol 104 (Air Products & Chemicals, Inc.). El 10 tensioactivo de compuesto alcoxilado puede ser, por ejemplo, Tergitol 15-S-5, Tergitol 15-S-7 o Tergitol 15-S-9 (Union Carbide Corporation).

Además, la composición de tinta negra de la presente invención incluye también un agente antimicrobiano para mantener las propiedades físicas y químicas de la composición de tinta. En la composición de tinta negra de la presente invención, el 15 agente antimicrobiano es de 0,01 a 0,5% en peso. El agente antimicrobiano puede ser, por ejemplo, NUOSEPT (Nudex Inc, una división de Huls Americal), PROXEL (ICI Americas Inc.), VANCIDE (RT Vanderbilt Co.) o UCARCIDE (Union Carbide Corporation).

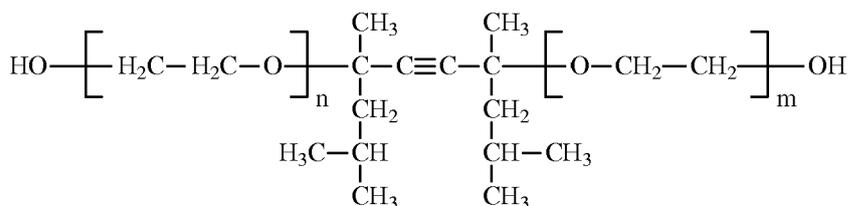
En una realización, los compuestos colorantes de fórmulas (I), (II) y (III) se 20 mezclan para formar una composición de tinta negra. La descripción acerca de la mezcladura de los compuestos colorantes es muy conocida en la técnica, de modo que se omite en la presente memoria.

Por ejemplo, la composición de tinta negra de la presente invención incluye de 0,1 a 15% en peso de los compuestos colorantes; de 20 a 30% en peso del disolvente 25 orgánico; y de 55 a 70% en peso del agua desionizada. La descripción detallada acerca de la preparación de una composición de tinta negra es muy conocida en la técnica, de

modo que se omite en la presente memoria.

La composición de tinta negra de la presente invención incluye además un tensioactivo tal como derivados de acetilenglicol. Por ejemplo, el derivado de acetilenglicol puede ser Surfynol 465, Surfynol 485, Surfynol 420 o Surfynol 104 (Air

5 Products & Chemicals, Inc.), que tiene una estructura de fórmula (IV):



(IV), en la que

la suma de n y m es un número entero que varía de 0 a 50.

Opcionalmente, la composición de tinta negra de la presente invención incluye además otros aditivos tales como un tampón para mantener el pH de la composición de tinta. El tampón puede ser, por ejemplo, ácido acético, acetato, ácido fosfórico, fosfato, ácido bórico, borato o citrato. Por otra parte, la composición de tinta negra puede incluir un agente de ajuste de la viscosidad, tales como poli(alcohol vinílico) o derivados de celulosa, o un agente antiespumante.

Los compuestos colorantes de la presente invención pueden usarse independientemente o mezclarse entre sí o con sus sales de metales alcalinos. Preferiblemente, los compuestos colorantes incluyen de 0,5% en peso o menos de sales, basado en el peso total de los compuestos colorantes. Las sales producidas a partir de la preparación y/o sales con contenidos relativamente altos incluidas en los compuestos colorantes debido al agente de dilución añadido pueden desalarse mediante ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa o diálisis.

Los compuestos colorantes pueden usarse para imprimir por inyección de tinta o teñir un sustrato orgánico. El sustrato orgánico puede ser lana, seda, nailon, papel o cuero, y preferiblemente papel o nailon. La composición de tinta negra de la presente invención proporciona grandes propiedades de impresión.

El método de preparación de la composición de tinta negra en la presente invención no está limitado. Alternativamente, los compuestos colorantes se mezclan en agua mediante los métodos comunes.

La presente invención se ilustra, pero no está limitado, mediante las siguientes realizaciones. Los compuestos de la presente invención se presentan como formas de ácido libre; sin embargo, los compuestos reales pueden ser sales metálicas, y preferiblemente sales de metales alcalinos tales como sales sódicas. Generalmente, las partes o el porcentaje en la presente invención se presentan como porcentaje en peso, y la temperatura se presenta como °C.

10 Preparación del compuesto de fórmula (I-1)

43,4 partes de ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. Se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 44,24 partes de ácido H o su sal (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico o sus sal) para formar una combinación ácida. Subsiguientemente, se realizó además una reacción de diazotización de 32,56 partes de ácido antranílico o su sal para formar una combinación básica con el compuesto de acoplamiento previo. A continuación, el producto en bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (I-1). La Fig. 1 proporciona un espectro de ¹³C NMR del compuesto de fórmula (I-1).

Preparación del compuesto de fórmula (II-1)

25 43,4 partes de ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido

clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. A continuación, se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 23,44 partes de ácido J o su sal (ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico o su sal) para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en
5 bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (II-1). La Fig. 2 proporciona un espectro de ¹³C NMR del compuesto de fórmula (II-1).

10 Preparación del compuesto de fórmula (III-1)

43,4 partes de ácido 5-sulfoantranílico o su sal se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0, y preferiblemente a de 5 a 8°C y pH de 0,8 a 1,2. A continuación, se realizó una
15 reacción de la solución de sal de diazonio y 184 partes de ácido 2,4-diaminobenzenosulfónico o su sal para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa
20 y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (III-1). La Fig. 3 proporciona un espectro de ¹³C NMR del compuesto de fórmula (III-1).

Preparación del compuesto de fórmula (I-2)

10,85 partes de ácido 3-amino-4-metoxibenzenosulfónico o su sal se disolvieron
25 en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a

de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. Se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 15,8 partes de ácido H o su sal (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico o su sal) para formar una combinación ácida. Subsiguientemente, se realizó además una reacción de diazotización de 8,14 partes de ácido antranílico o su sal para formar una combinación

5 básica con el compuesto de acoplamiento previo. A continuación, el producto en bruto se precipitó con 200 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (I-2).

10 Preparación del compuesto de fórmula (II-2)

10,85 partes de ácido 3-amino-4-metoxibencenosulfónico o su sal se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a

15 de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. A continuación, se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 5,86 partes de ácido J o su sal (ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico o su sal) para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipitó con 200 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó

20 para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (II-2).

Preparación del compuesto de fórmula (III-2)

21,7 partes de ácido 3-amino-4-metoxibencenosulfónico o su sal se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a

25 de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. A continuación, se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 9,2 partes de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico o su sal para

formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipitó con 200 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un

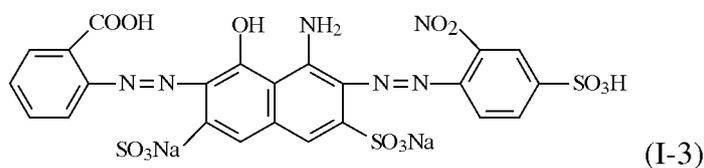
5 compuesto colorante tetrazoico de fórmula (III-2).

Preparación del compuesto de fórmula (I-3)

46,4 partes de 2-nitroanilino-4-sulfonato sódico se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH

10 de 0,5 a 2,0. Se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 44,24 partes de ácido H o su sal (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico o su sal) para formar una combinación ácida. Subsiguientemente, se realizó además una reacción de diazotización de 32,56 partes de ácido antranílico o su sal para formar una combinación básica con el compuesto de acoplamiento previo. A continuación, el

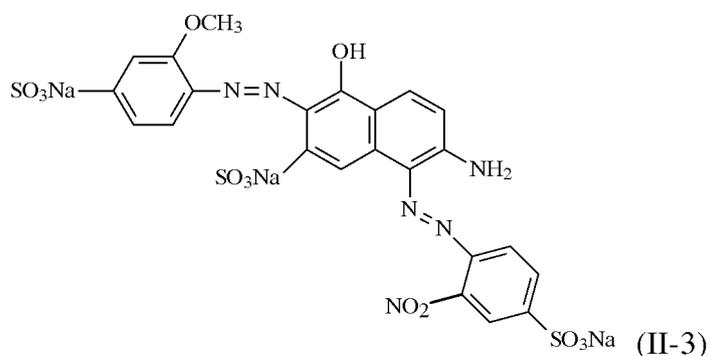
15 producto en bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (I-3).



20 Preparación del compuesto de fórmula (II-3)

23,33 partes de 2-nitroanilino-4-sulfonato sódico se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. Se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 23,44 partes de

ácido J o su sal para formar una combinación ácida. Subsiguientemente, se realizó además una reacción de diazotización de 21,73 partes de ácido 3-amino-4-metoxibencenosulfónico o su sal y solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) a de 0 a 10°C y a continuación se realizó una combinación básica. A continuación, el producto en bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (II-3).

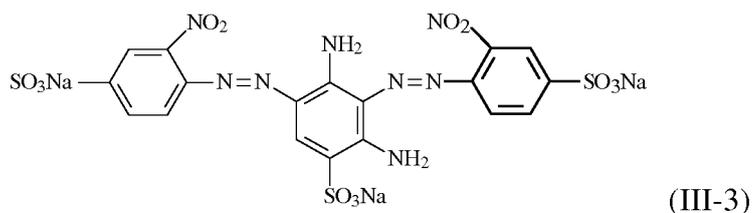


10

Preparación del compuesto de fórmula (III-3)

46,6 partes de 2-nitroanilino-4-sulfonato sódico se disolvieron en agua y se añadió solución de nitrito sódico y ácido clorhídrico (relación molar de nitrito sódico a ácido clorhídrico: 1:1,05) para sufrir una reacción de diazotización a de 0 a 10°C y pH de 0,5 a 2,0. A continuación, se realizó una reacción de la solución de sal de diazonio y 18,4 partes de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico o su sal para formar una combinación ácida y además para formar una combinación básica. El producto en bruto se precipitó con 800 partes de NaCl y se filtró para obtener una torta. La torta se disolvió en agua, se ajustó con solución de NaOH al 45% para tener un pH 8-9, se desaló a través de ósmosis inversa y a continuación se secó para obtener un compuesto colorante tetrazoico de fórmula (III-3).

20



Realización 1: preparación de la composición de colorante negro

3,53 partes del compuesto de fórmula (I-1), 2,54 partes del compuesto de fórmula
 5 (II-1) y 1,52 partes del compuesto de fórmula (III-1) se mezclaron mediante una máquina mezcladora para formar 7,59 partes de la composición de tinta negra de la presente invención.

Realización 2: preparación de la composición de colorante negro

5,33 partes del compuesto de fórmula (I-2), 3,26 partes del compuesto de fórmula
 10 (II-2) y 1,84 partes del compuesto de fórmula (III-2) se mezclaron mediante una máquina mezcladora para formar 10,43 partes de la composición de tinta negra de la presente invención.

Realización 3: preparación de la composición de colorante negro

4,83 partes del compuesto de fórmula (I-3), 2,91 partes del compuesto de fórmula
 15 (II-3) y 1,90 partes del compuesto de fórmula (III-3) se mezclaron mediante una máquina mezcladora para formar 9,64 partes de la composición de tinta negra de la presente invención.

Realización 4: preparación de la composición de tinta negra

A 7,52 partes de la composición de colorante negro de la Realización 1 se
 20 añadieron 64,18 partes de agua desionizada, se mezclaron con solución de NaOH y a continuación se añadieron 10 partes de dietilenglicol, 10 partes de éter monobutílico de dietilenglicol, 7 partes de glicerina, 1 parte de un tensioactivo y 0,3 partes de un agente antimicrobiano. Después de mezclar, el pH de la solución se ajustó mediante solución de HCl al 32% para ser 7-7,5. A continuación, la mezcla se filtró para formar

una composición de tinta negra.

Realización 5: preparación de la composición de tinta negra

A 10,43 partes de la composición de colorante negro de la Realización 2 se añadieron 61,27 partes de agua desionizada, se mezclaron con solución de NaOH y a continuación se añadieron 10 partes de dietilenglicol, 10 partes de éter monobutílico de dietilenglicol, 7 partes de glicerina, 1 parte de un tensioactivo y 0,3 partes de un agente antimicrobiano. Después de mezclar, el pH de la solución se ajustó mediante solución de HCl al 32% para ser 7-7,5. A continuación, la mezcla se filtró para formar una composición de tinta negra.

10 Realización 6: preparación de la composición de tinta negra

A 9,64 partes de la composición de colorante negro de la Realización 3 se añadieron 62,06 partes de agua desionizada, se mezclaron con solución de NaOH, a continuación se añadieron 10 partes de dietilenglicol, 10 partes de éter monobutílico de dietilenglicol, 7 partes de glicerina, 1 parte de un tensioactivo y 0,3 partes de un agente antimicrobiano. Después de mezclar, el pH de la solución se ajustó mediante solución de HCl al 32% para ser 7-7,5. A continuación, la mezcla se filtró para formar una composición de tinta negra.

Ejemplo Comparativo 1

A 20 partes de Bayscrip Black SP (adquirido de Bayer) se añadieron 51,7 partes de agua desionizada, se mezclaron con solución de NaOH, a continuación se añadieron 10 partes de dietilenglicol, 10 partes de éter monobutílico de dietilenglicol, 7 partes de glicerina, 1 parte de un tensioactivo y 0,3 partes de un agente antimicrobiano. Después de mezclar, el pH de la solución se ajustó mediante solución de HCl al 32% para ser 7-7,5. A continuación, la mezcla se filtró para formar una composición de tinta negra.

25 **Ejemplo comparativo 2**

A 20 partes de EVERMAX BLACK SF-R LIQ (Everlight Chemical Industrial

Corp.) se añadieron 51,7 partes de agua desionizada, se mezclaron con solución de NaOH, a continuación se añadieron 10 partes de dietilenglicol, 10 partes de éter monobutílico de dietilenglicol, 7 partes de glicerina, 1 parte de un tensioactivo y 0,3 partes de un agente antimicrobiano. Después de mezclar, el pH de la solución se ajustó mediante solución de HCl al 32% para ser 7-7,5. A continuación, la mezcla se filtró para formar una composición de tinta negra.

La Tabla 1 muestra componentes de las composiciones de tinta en las Realizaciones 4-6 y los Ejemplos comparativos 1-2.

Tabla 1.

	Realización 4	Realización 5	Realización 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Compuestos colorantes	7,52%	10,43%	9,64%	20%	20%
DEG	10%	10%	10%	10%	10%
DEGMBE	10%	10%	10%	10%	10%
glicerina	7%	7%	7%	7%	7%
S-465	1%	1%	1%	1%	1%
PROXEL-XL2	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Agua DI	64,18%	61,27%	62,06%	51,7%	51,7%
Abs	0,180/613 nm	0,185/609 nm	0,182/615 nm	0,184/567 nm	0,179/591 nm

10 DEG: dietilenglicol; DEGMBE: éter monobutílico de dietilenglicol; S-465: tensioactivo adquirido de Air Products & Chemicals, Inc.; PROXEL-XL2: agente antimicrobiano adquirido de Bayer; agua DI: agua desionizada

Se probó la solidez a la luz de las composiciones de tinta negra de la presente invención, Bayscrip Black SP (Bayer) y EVERMAX BLACK SF-R LIQ (Everlight
15 Chemical Industrial Corp.). En la prueba, la impresora es una impresora

EPSONSTYLUS PHOTO 830U y el papel impreso es papel normal. El papel impreso se iluminó mediante una lámpara de arco de xenón, en la que la energía total es 50 kJ, y a continuación la diferencia de color del papel impreso después de la iluminación se midió mediante DATACOLOR. El mayor valor de DE significa más diferencia de color después de la iluminación, es decir peor solidez a la luz. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

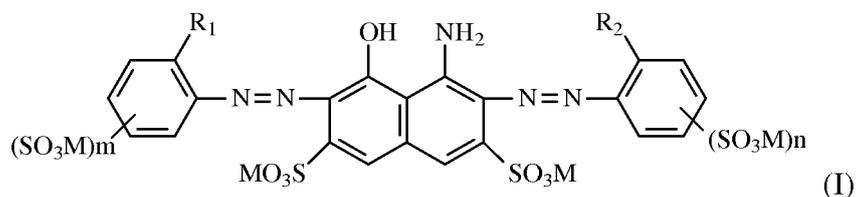
	Solidez a la luz (50 kJ)	
	DEL E	ISO-A05
Realización 4	1,262	4
Realización 5	1,380	4
Realización 6	1,385	4
Ejemplo comparativo 1	5,434	2-3
Ejemplo comparativo 2	3,465	3

De acuerdo con esto, las composiciones de tinta negra preparadas a partir de los compuestos colorantes de la presente invención tienen mejor solidez a la luz, a fin de mejorar las propiedades de impresión.

La invención se ha descrito usando realizaciones preferidas ejemplares. Sin embargo, ha de entenderse que el alcance de la invención no está limitado a las disposiciones divulgadas. Por lo tanto, el alcance de las reivindicaciones debe estar de acuerdo con la interpretación más amplia, de modo que abarque todas estas modificaciones y disposiciones similares.

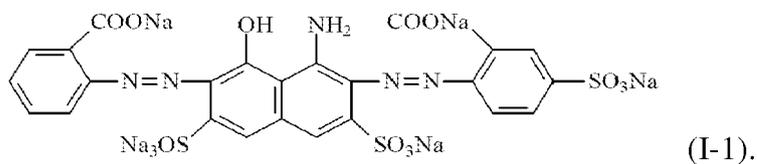
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto colorante azul, que tiene una estructura de fórmula (I):

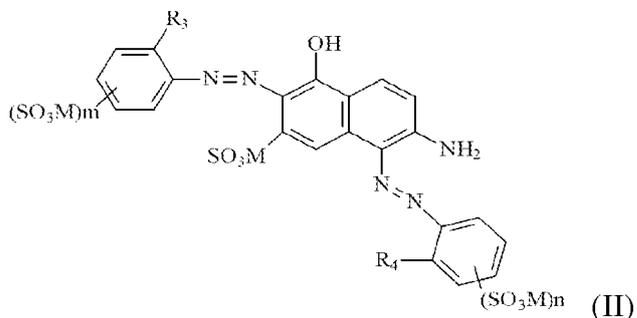


5 en la que R_1 y R_2 son independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

2. El compuesto colorante azul de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una estructura de fórmula (I-1):



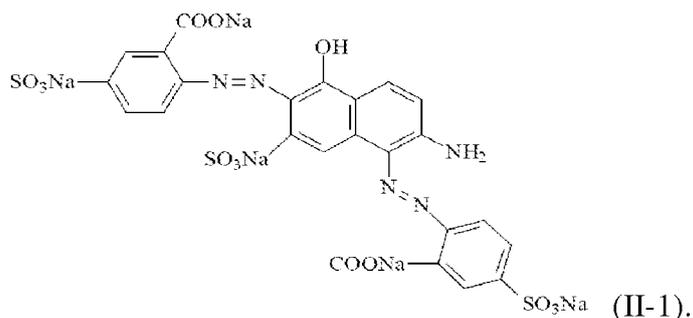
3. Un compuesto colorante rojo, que tiene una estructura de fórmula (II):



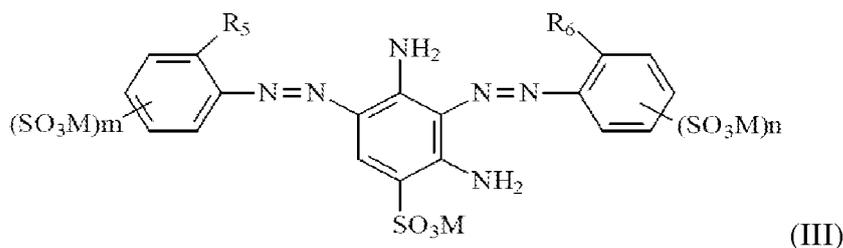
10

en la que R_3 y R_4 son independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

4. El compuesto colorante rojo de acuerdo con la reivindicación 3, que tiene una estructura de fórmula (II-1):

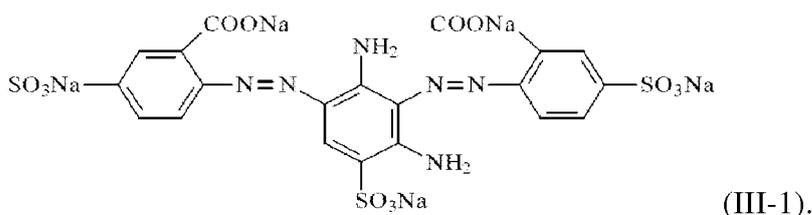


5. Un compuesto colorante amarillo, que tiene una estructura de fórmula (III):



en la que R_5 y R_6 son independientemente Cl, COOM, NO_2 u OCH_3 , M es H, Na, Li o NH_4 ; m es 0 o 1; y n es 0 o 1.

6. El compuesto amarillo de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene una estructura de fórmula (III-1):



7. Una composición de tinta negra, que comprende:

10 de 0,1 a 15% en peso de compuestos colorantes incluyendo el compuesto colorante azul de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto colorante rojo de acuerdo con la reivindicación 3 y el compuesto colorante amarillo de acuerdo con la reivindicación 5; de 5 a 60% en peso de un disolvente orgánico; y agua.

15 8. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, en la que

los compuestos colorantes incluyen el compuesto colorante azul de acuerdo con la reivindicación 2, el compuesto colorante rojo de acuerdo con la reivindicación 4 y el compuesto colorante amarillo de acuerdo con la reivindicación 6.

5 9. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, en la que los compuestos colorantes comprende de 25 a 65% en peso del compuesto colorante azul, de 15 a 45% en peso del compuesto colorante rojo y de 10 a 40% en peso del compuesto colorante amarillo, basado en el peso total de los compuestos colorantes.

10 10. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el disolvente orgánico es uno seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, glicerina, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y trietanolamina.

15 11. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además de 0,1 a 1% en peso de un tensioactivo.

12. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el tensioactivo es un tensioactivo de acetilenglicol o un tensioactivo de compuesto alcoxilado.

20 13. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además de 0,01 a 0,5% en peso de un agente antimicrobiano.

14. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 7, que se imprime o se tiñe sobre un sustrato orgánico.

25 15. La composición de tinta negra de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el sustrato orgánico es un papel o nailon.

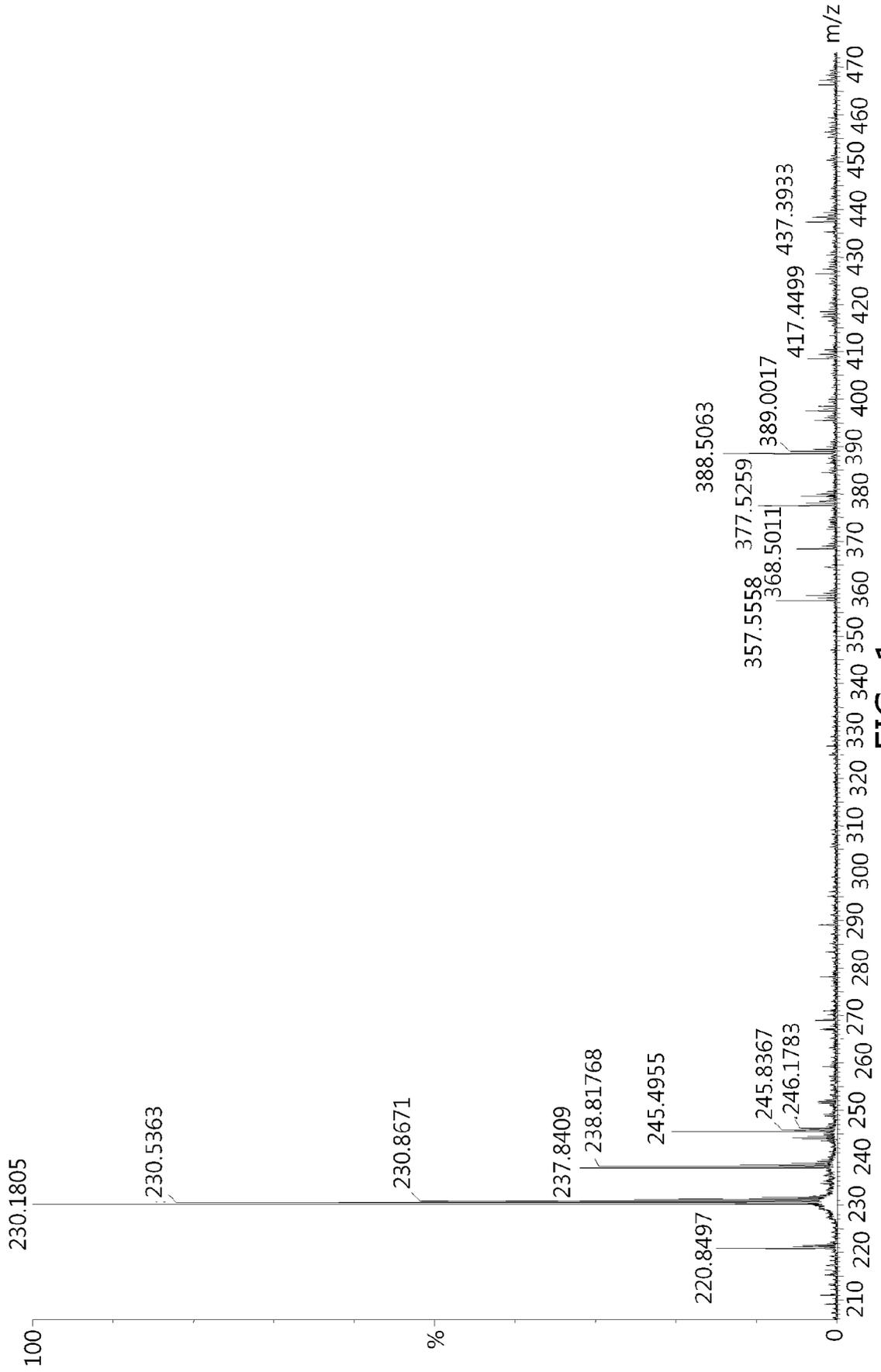


FIG. 1

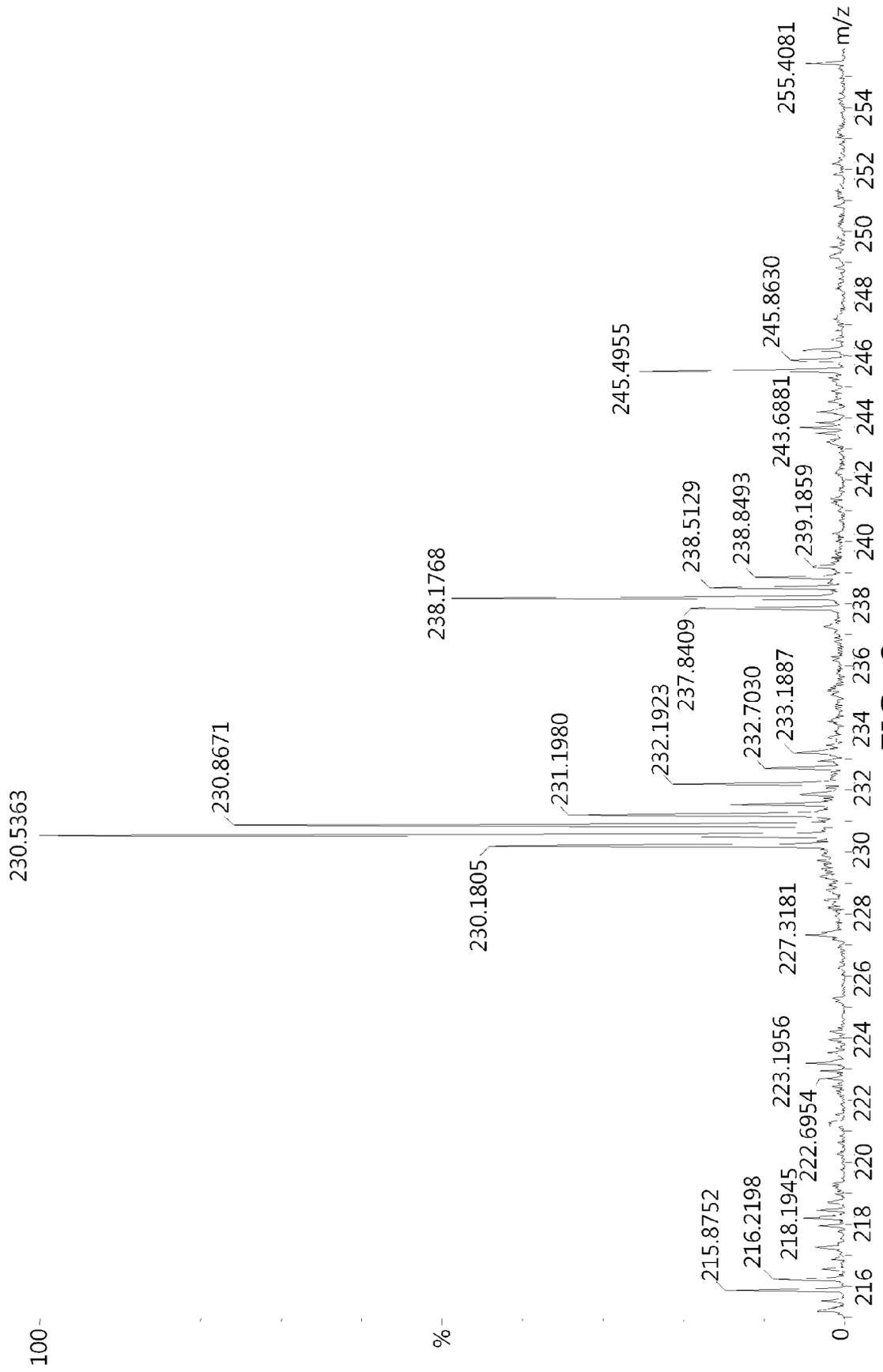


FIG. 2

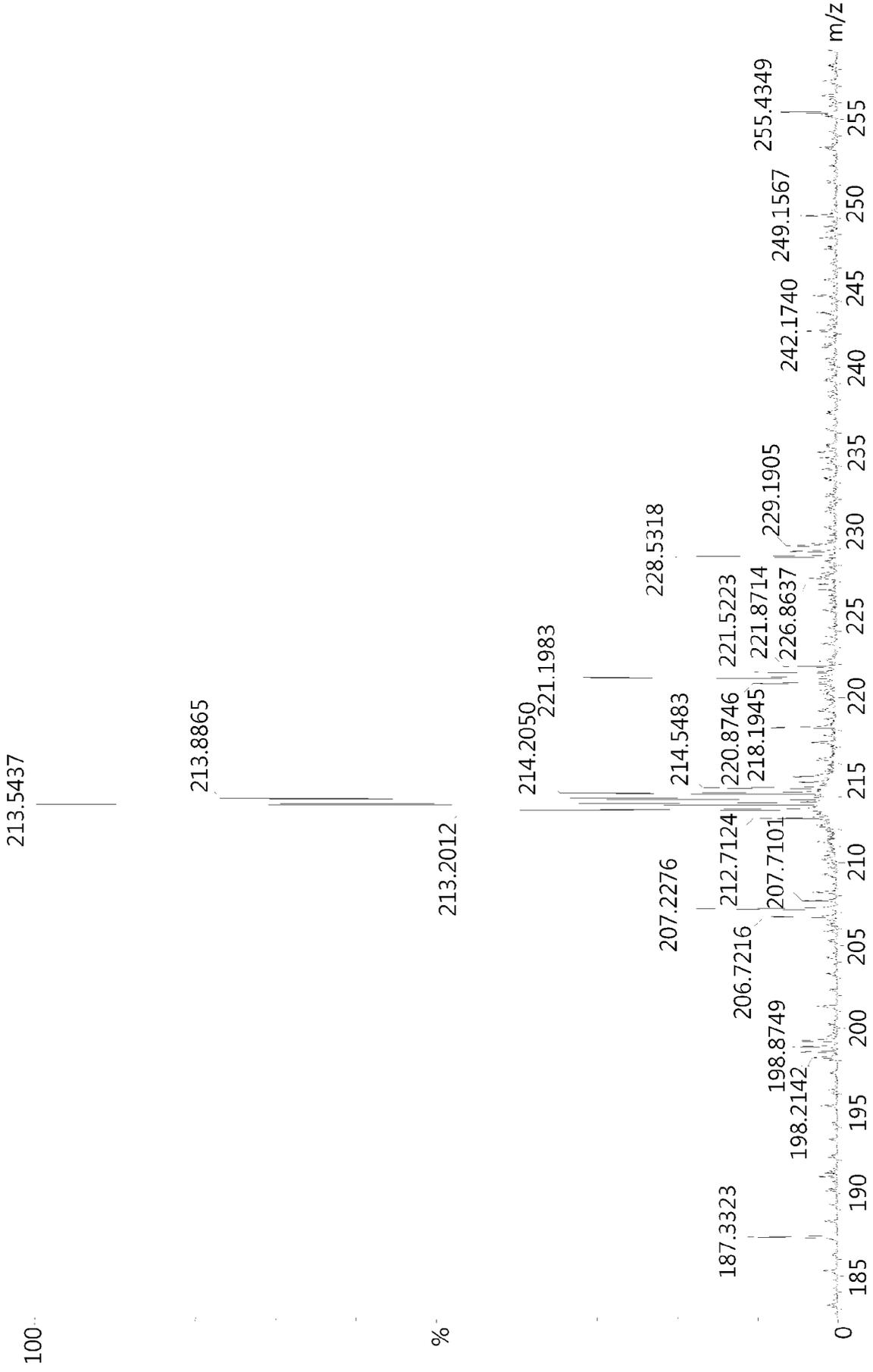


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130841

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.05.2011

③② Fecha de prioridad: **18-06-2010**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DE 102006028229 A1 (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 10.01.2008, páginas 2,3; página 11, párrafo 47.	1,3
X	WO 2004069937 A1 (CIBA SC HOLDING AG et al.) 19.08.2004, páginas 1,2; figura 2.	1
A	US 20070050926 A1 (EVERLIGHT USA) 08.03.2007, párrafos 2,5-8.	1-15
A	CH 695613 A5 (BEZEMA AG.) 14.07.2006, párrafos 1,8-15.	1-15
A	EP 0870807 B1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING) 30.03.1998, párrafos 1,2.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.05.2012

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09B31/08 (2006.01)

C07C245/08 (2006.01)

C07C245/10 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09B, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.05.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2, 4-15	SI
	Reivindicaciones 1,3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2, 4-15	SI
	Reivindicaciones 1,3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DE 102006028229 A1 (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO)	10.01.2008
D02	WO 2004069937 A1 (CIBA SC HOLDING AG et al.)	19.08.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a colorantes azo de fórmula general I, II y III y a composiciones de tinta negra que comprenden una mezcla de dichos colorantes.

El documento D01 divulga colorantes azo de fórmula general XIX que coinciden con los compuestos de fórmula general I definidos en la solicitud cuando los sustituyentes D_7 y D_8 son un grupo fenilo sustituido por un grupo carboxílico o nitro en posición orto al grupo azo y el sustituyente Y_1 es hidrógeno. Divulga igualmente compuestos de fórmula general II coincidentes con los compuestos de fórmula general II definidos en la solicitud cuando los sustituyentes D_3 y D_4 son un grupo fenilo sustituido por un grupo carboxílico o nitro en posición orto al grupo azo y el sustituyente Y_1 es hidrógeno. Mezclas de dichos colorantes azo de fórmula general II y XIX se utilizan para la coloración de distintos materiales (páginas 2 y 3; página 11, párrafo 47).

La invención definida en las reivindicaciones 1 y 3 de la solicitud se encuentra recogida en el documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D02 divulga colorantes azo de fórmula general 2 que coinciden con los de fórmula general I definidos en la solicitud cuando los sustituyentes Q_1 y Q_2 son grupos carboxilo o alcoxilo y no presenta sustituyentes tipo Z_1 o Z_2 . Dichos compuestos se utilizan en mezclas de colorantes para la obtención de colorantes negros (páginas 1 y 2; figura 2).

Las características de la reivindicación 1 de la solicitud son conocidas del documento D02, por lo tanto dicha reivindicación no es nueva a la vista de dicho documento (Art. 6.1 LP 11/1986).

Sin embargo, ninguno de los documentos anteriores divulga en sus ejemplos compuestos como los de fórmula I-1 o II-1 definidos en las reivindicaciones 2 y 4 de la solicitud, que presentan dos grupos fenilo con grupos carboxílicos en posición alfa al grupo azo y un grupo sulfónico en posición para y dado que dichos compuestos presentan propiedades colorantes mejoradas se considera que no resultarían de una selección arbitraria de los distintos sustituyentes que pueden presentar el grupo fenilo, por lo que no sería evidente para un experto en la materia la formulación de dichos compuestos.

Del mismo modo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia compuestos azo como los de fórmula general III definidos en la reivindicación 5 de la solicitud, donde el grupo azo presenta como sustituyentes grupos fenilo que presenten en posición orto un grupo ester, nitro, metoxilo o Cl, ni igualmente hacia composiciones de tintas que incorporen dichos colorantes.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 2 y 4-15 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).