

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 217**

51 Int. Cl.:

**C09B 47/24** (2006.01)

**C09B 47/26** (2006.01)

**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2006 E 06763926 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **26.03.2008 EP 1902099**

54 Título: **Tintes de ftalocianina resistentes a gases**

30 Prioridad:

**08.07.2005 EP 05106248**

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

**23.01.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**LEHMANN, URS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 394 217 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

Tintes de ftalocianina resistentes a gases

La presente invención se relaciona con una mezcla novedosa de tinte de complejo de ftalocianina -metal y con la preparación de esta, y también con un método para teñir o imprimir materiales naturales, semi- sintéticos o sintéticos utilizando esos tintes de complejo de ftalocianina -metal.

Se ha conocido durante un largo tiempo el uso de tintes con base en ftalocianina en métodos para teñir e imprimir.

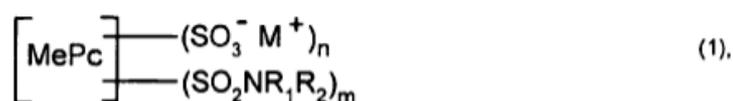
El documento WO 03/066751 describe una composición de tinta que comprende por lo menos un tinte que tiene un potencial de oxidación de más de 1.0V y un agente de superficie activa, en donde dicho tinte puede ser un tinte de ftalocianina que tiene 3, 4 u 8 sustituyentes sulfonilo. El documento JP-A-2003-12956 describe una tinta que comprende tintes de ftalocianina de sulfonilo sustituido simétricamente, preparados al hacer reaccionar un ftalonitrilo o un derivado de ácido ftálico pre- ligado a un grupo soluble o su precursor que tiene una constante Hammett  $\sigma_p$  de 0.4 o más con un derivado de metal. El documento JP-A-2003-213168 describe una composición de tinta que comprende un compuesto de ftalocianina que tiene 4 o 8 sustituyentes sulfonilo y por lo menos un átomo de carbono asimétrico en el sustituyente. El documento EP-A-1271500 describe un medio óptico que graba información, en donde la capa de grabación de dicho medio contiene un derivado de ftalocianina, por ejemplo, una mezcla de ftalocianinas tri- o tetra-sulfo-sustituidas. El documento JP-A- 02-116592 describe un medio de registro óptico formado al proporcionar una película compuesta principalmente de un compuesto de ftalocianina que tiene 3-8 sustituyentes sobre un sustrato.

Sin embargo, se ha encontrado que los tintes de ftalocianina conocidos utilizados en aquellos métodos no siempre satisfacen completamente los más altos requerimientos, especialmente con respecto a la solidez de la luz. Además de la solidez a la luz, resistencia a gases, por ejemplo especialmente ozono pero también óxidos de nitrógeno, (denominados "desvanecimiento de gas") es, sobre de todo, un problema que no se ha resuelto de forma satisfactoria hasta ahora, especialmente en el caso de impresión de chorro de tinta, sobre todo en el caso de impresión sobre materiales microporosos tales como, por ejemplo, papel fotográfico de secado rápido.

De acuerdo con lo anterior subsiste una necesidad de nuevos tintes con base en ftalocianina que resultan en teñidos resistentes a gas y rápidos a luz y que exhiben buenas propiedades de solidez integrales.

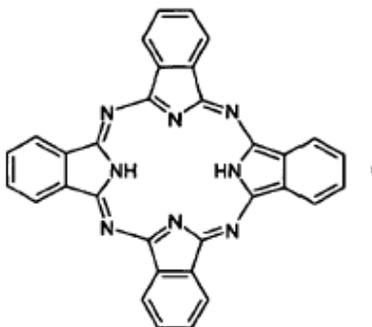
Ahora se ha encontrado, de forma sorprendente, que la mezcla de tinte de complejo de ftalocianina- metal de acuerdo con la invención cumple en gran medida los criterios mencionados anteriormente.

La presente invención de acuerdo con lo anterior se relaciona con una mezcla que comprende por lo menos un tinte de la fórmula



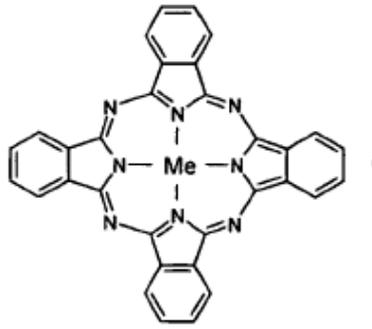
en donde

Pc es una ftalocianina de la fórmula



35 Me es un metal,

[MePc] es un complejo de ftalocianina- metal de la fórmula



$M^+$  es un catión inorgánico u orgánico,

$R_1$  es hidrógeno, alquilo no sustituido o sustituido, aralquilo no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido, y

5  $R_2$  es hidrógeno, alquilo no sustituido o sustituido, aralquilo no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido, y

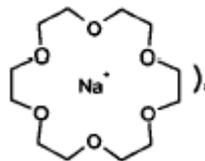
n y m son cada uno independientemente del otro 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7,

la suma de (n + m) es un número 6 o 7.

Un metal Me es, por ejemplo, Ni, Fe, Co, V=O, Al, Mn o, especialmente, Cu.

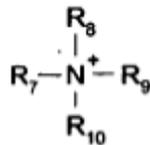
10 Un catión orgánico  $M^+$  es, por ejemplo,  $H^+$ , un catión de metal monovalente o divalente, especialmente un catión de metal alcalinotérreo o metal alcalino tal como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  o  $Mg^{2+}$ , o  $NH_4^+$  o fosfonio.

Un catión orgánico  $M^+$  es, por ejemplo, 18-corona-6/ $Na^+$  (un compuesto de la fórmula

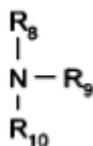


15 o  $N^+(R_3, R_4, R_5, R_6)$  en donde  $R_3$  a  $R_6$  son cada uno independientemente de los otros hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{16}$ , aralquilo  $C_7-C_{18}$ , arilo  $C_6-C_{18}$  o alcohol  $C_1-C_4$ , o un catión derivado de Primene81 R®, un producto comercial de Rohm & Haas que es una mezcla de amina primaria que tiene una cadena lateral alquilo  $C_{12}-C_{14}$  altamente ramificada, o de hidróxido de tetraalquilamonio  $C_1-C_{14}$ , especialmente de hidróxido de tetrabutilamonio.

El catión orgánico  $M^+$  es preferiblemente el catión de amonio



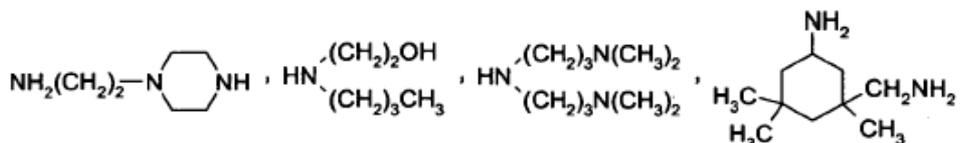
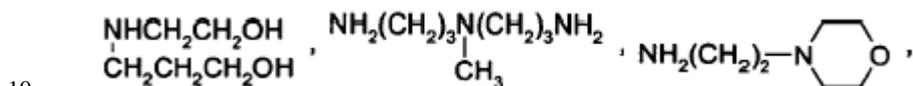
20 de una amina de la fórmula



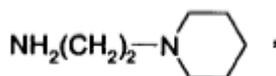
en donde R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o hidroxilo no sustituido - o aminosustituido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> lineal o ramificado que se interrumpe o que puede ser, desde C<sub>3</sub> hacia arriba, interrumpido por un átomo de oxígeno.

Los cationes orgánicos adecuados M<sup>+</sup> también incluyen aquellos que se derivan de las siguientes aminas:

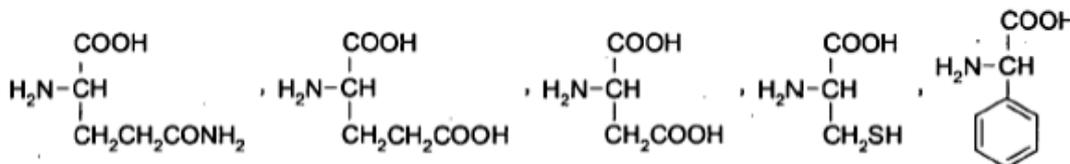
- 5 NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, NH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,



NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, morfolina, ácido anilina-4-sulfónico, ácido anilina-3-sulfónico, ácido anilina-2-sulfónico, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H, piperazina,



- 15 NH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H,



En (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>), los cationes M<sup>+</sup> también pueden ser diferentes uno otro de n=2 hacia arriba.

El alquilo como R<sub>1</sub> puede ser de cadena recta o ramificada y puede ser interrumpido por radicales oxígeno, radicales nitrógeno y/o por radicales de azufre de C<sub>3</sub> hacia arriba.

- 20 R<sub>1</sub> es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo.

El alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> interrumpido por un radical oxígeno O, radical nitrógeno N o radical azufre S es, por ejemplo, alquilo C<sub>4</sub> tal como -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. El alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> como R<sub>1</sub> puede ser no sustituido o sustituido por -OH, -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>, -OSO<sub>3</sub>H o por -SO<sub>3</sub>H, en donde R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 25 R<sub>1</sub> como aralquilo y arilo es, por ejemplo, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, preferiblemente aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

El aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo, α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω,ω-dimetil-ω-fenil-butilo, ω-fenil-dodecilo, ω-fenil-octadecilo, ω-fenil-icosilo o ω-fenil-docosilo.

- 30 El aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo, 9-fluorenilo, α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω-fenil-dodecilo o ω,ω-dimetil-ω-fenil-butilo. El arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> es, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-bifenililo, fenantrilo, 2- o 9-fluorenilo, antraquinonilo o antrilo.

El arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-bifenililo o 2-fluorenilo.

El alquilo como R<sub>2</sub> puede ser de cadena recta o ramificada y puede ser interrumpido por radicales oxígeno, radicales nitrógeno y/o por radicales azufre.

R<sub>2</sub> es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo.

- 5 El alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> interrumpido por un radical oxígeno O, radical nitrógeno N o radical azufre S es, por ejemplo, alquilo C<sub>4</sub> tal como -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

El alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> como R<sub>2</sub> puede ser no sustituido o sustituido por -OH, -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>, -OSO<sub>3</sub>H o por -SO<sub>3</sub>H, en donde R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

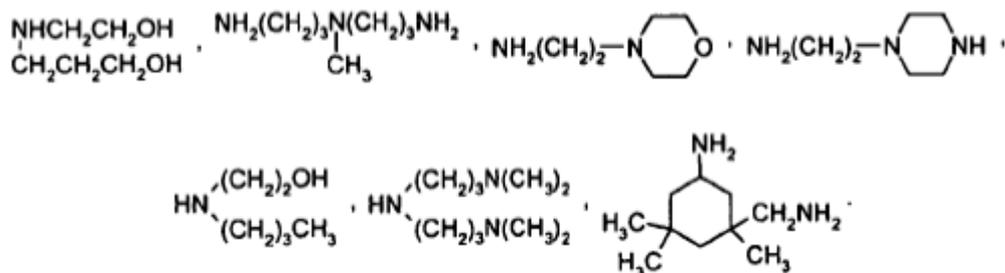
- 10 R<sub>2</sub> como aralquilo y arilo es, por ejemplo, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, preferiblemente aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, preferiblemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

El aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo, α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω,ω-dimetil-ω-fenil-butilo, ω-fenil-dodecilo, ω-fenil-octadecilo, ω-fenil-icosilo o ω-fenil-docosilo.

- 15 El aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo, 9-fluorenilo, α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω-fenil-dodecilo o ω,ω-dimetil-ω-fenil-butilo. El arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> es, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-bifenililo, fenantrilo, 2- o 9-fluorenilo, antraquinonilo o antrilo.

El arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-bifenililo o 2-fluorenilo.

- 20 El radical NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> se deriva, por ejemplo, de las siguientes aminas: NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, NH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,



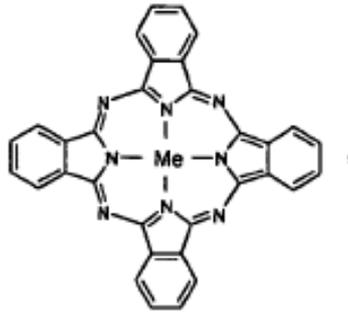
- 25 La suma de (n + m) es 6 o 7, especialmente 7.

(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)<sub>n</sub> denota n radicales idénticos o diferentes SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>.

(SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>m</sub> denota m radicales idénticos o diferentes SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>.

La presente invención también se relaciona con un proceso para la preparación de los tintes de la fórmula (1) de acuerdo con la invención.

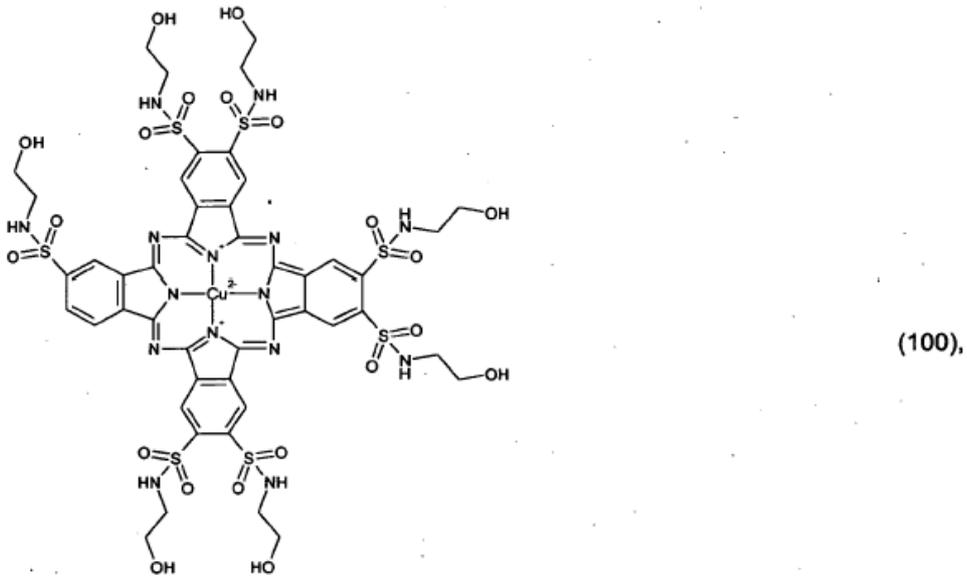
- 30 Los tintes de la fórmula (1) se pueden obtener en analogía a métodos conocidos, por ejemplo al sulfonatar un compuesto de la fórmula

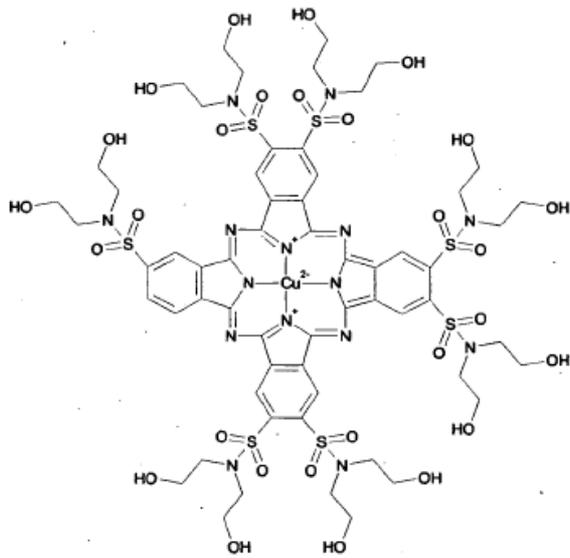


5 en donde Me es un metal, utilizar un agente de sulfonación fuerte, por ejemplo ácido clorosulfónico o monohidrato de ácido sulfúrico fumante/ácido sulfúrico, y luego opcionalmente neutralizar el ácido sulfónico resultante utilizando un compuesto que contiene el catión inorgánico u orgánico  $M^+$ . El ácido sulfónico, o su sal, opcionalmente luego se convierte, utilizando reactivos adecuados, por ejemplo cloruro de tionilo o oxiclorigo de fósforo, en el sulfocloruro correspondiente, que luego se hace reaccionar con amoníaco o las aminas mencionadas aquí anteriormente

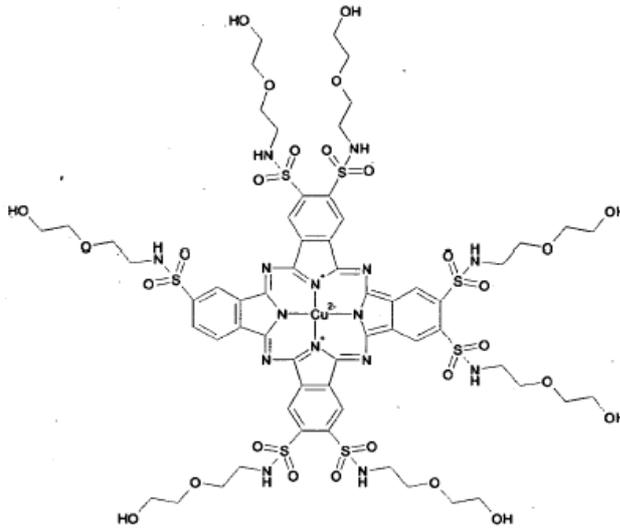
Los tintes de la fórmula (1) en donde  $m=0$  y  $n=7$ ,  $m=1$  y  $n=6$ ,  $m=2$  y  $n=5$ ,  $m=3$  y  $n=4$ ,  $m=4$  y  $n=3$ ,  $m=5$  y  $n=2$ ,  $m=6$  y  $n=1$ , y  $m=7$  y  $n=0$ , y mezclas de los mismos, son importantes.

Ejemplos de tintes de la fórmula (1) son tintes de complejo de ftalocianina-metal de las fórmulas

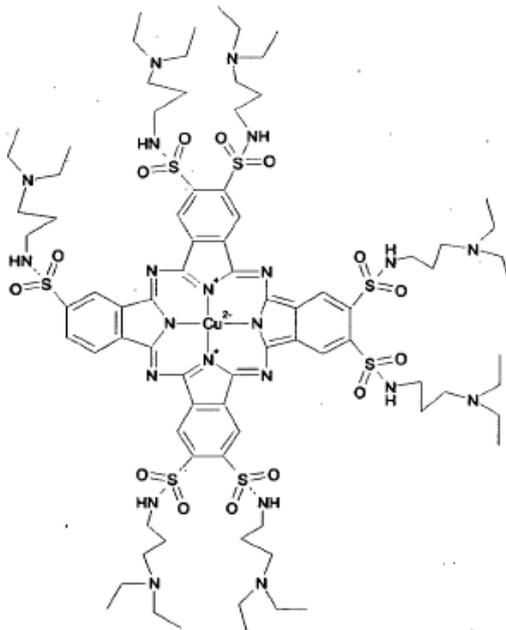




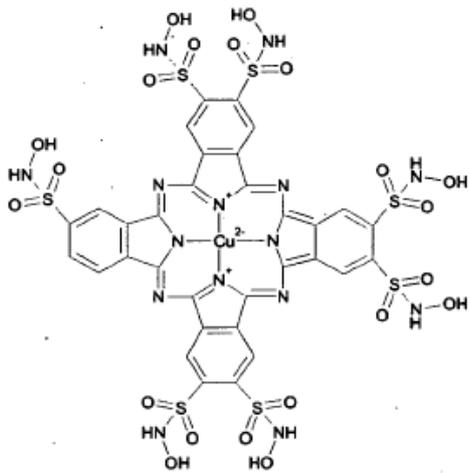
(101),



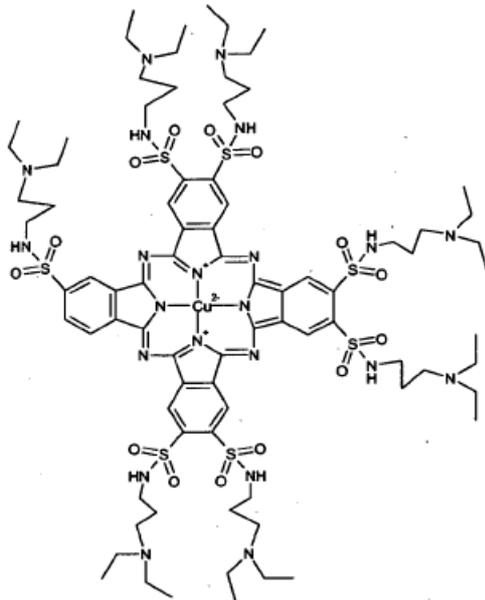
(102),



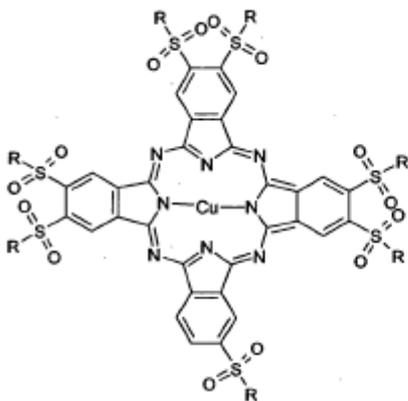
(103),



(104),

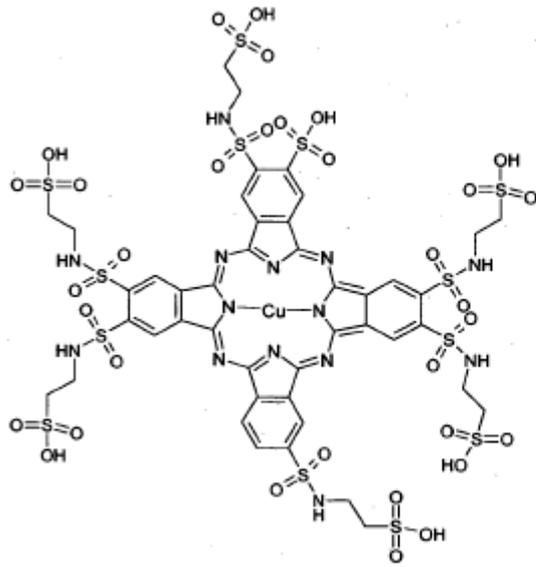


(105),

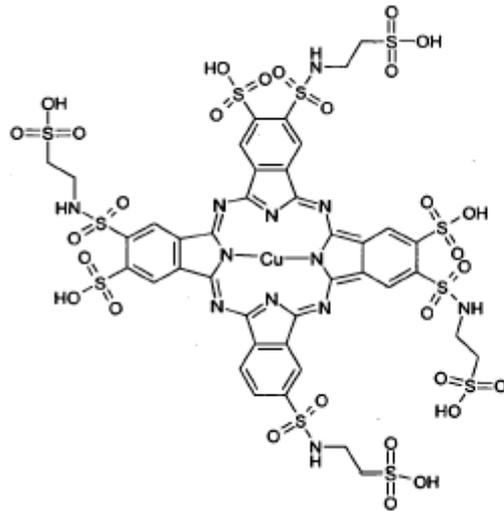


(106),

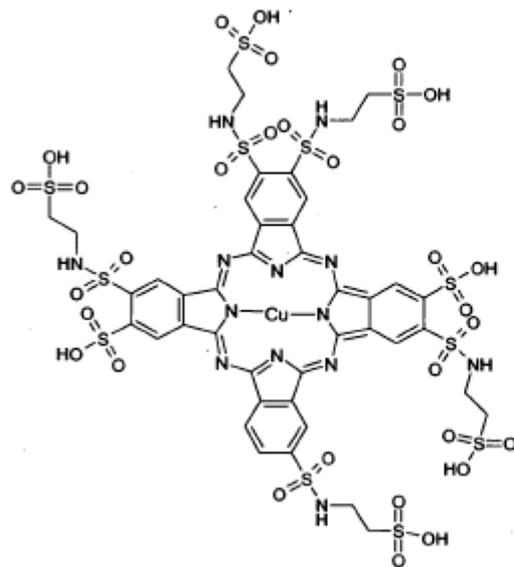
R = OH, NH<sub>2</sub>



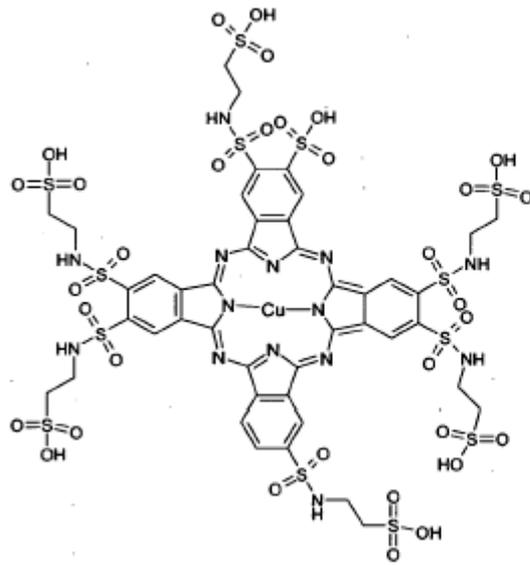
(107),



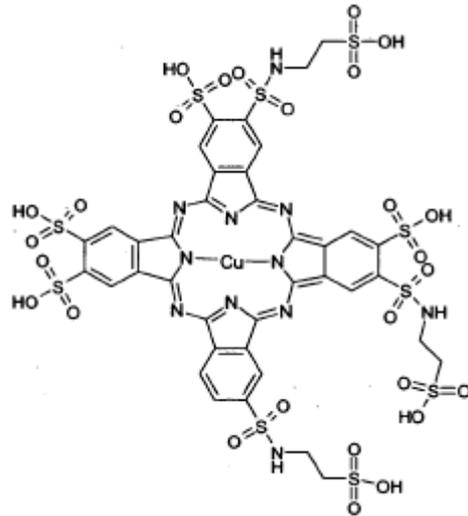
(108),



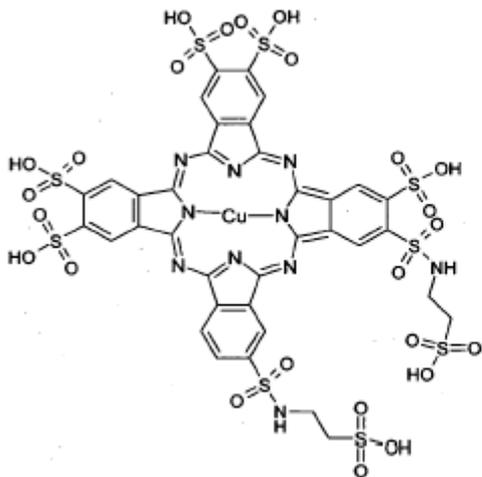
(109),



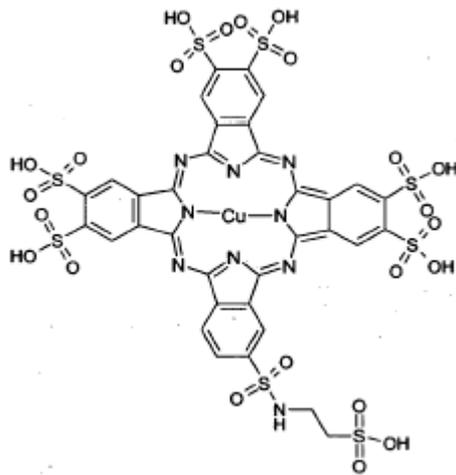
(110).



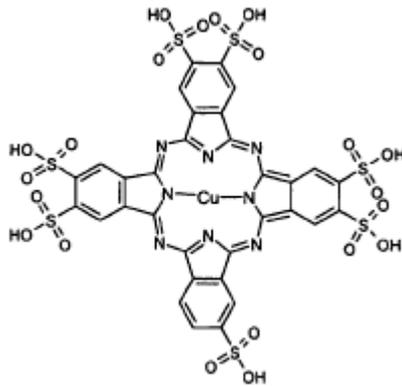
(111).



(112).

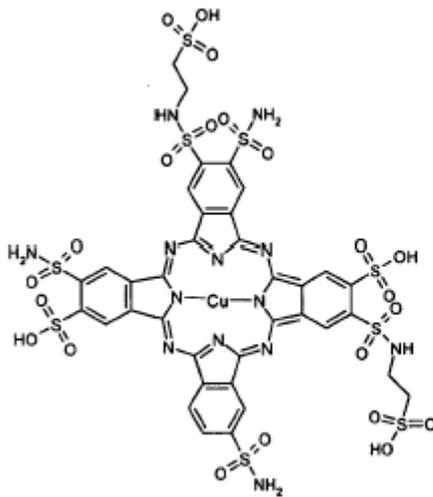


(113),



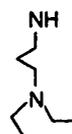
(114)

y



(115).

5 [En las fórmulas (100) a (115) anteriores las líneas denotan cadenas alquilo. De acuerdo con lo anterior, por ejemplo, la representación



corresponde al radical  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ .

Los tintes de la fórmula (1) se pueden utilizar para teñir o imprimir papel, madera o materiales de fibra hidrófoba semisintéticos o, especialmente, sintéticos tales como, por ejemplo, materiales textiles. Los materiales textiles compuestos de telas mezcladas que comprenden dichos materiales textiles hidrófobos semisintéticos o sintéticos también se pueden teñir o imprimir utilizando los tintes de acuerdo con la invención.

Para imprimir, se utilizarán los espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma Británica, goma arábica, goma de cristal, harina de algarroba, tragacanto, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, ácido poliacrílico o copolímeros de los mismos, o alcoholes polivinílicos.

Los tintes de acuerdo con la invención imparten a dichos materiales niveles de tonos de color que tienen muy buenas propiedades de solidez de uso, especialmente excelente resistencia al ozono y a óxidos de nitrógeno y también buena solidez a la luz. Además, los tintes de complejo de ftalocianina -metal principalmente sulfonamidatados, especialmente heptasulfonamidatados, tienen un interesante y codiciado tono cian verdoso.

Los tintes de la fórmula (1) también se pueden utilizar en mezcla con otros tintes, especialmente con uno o más tintes de la fórmula (1) en donde n y m son cada uno independientemente del otro un número de 0 a 4 y la suma de (M+n) es de 1 a 4.

Dichas mezclas contienen preferiblemente de 5 a 99% en peso, especialmente de 10 a 99% en peso y más especialmente de 20 a 99% en peso, de los tintes de la fórmula (1) de acuerdo con la invención.

En una realización especialmente preferida, la presente invención se relaciona con tintas que comprenden por lo menos un tinte de la fórmula (1).

Las tintas de acuerdo con la invención pueden comprender tintes adicionales, además a los tintes mencionados anteriormente, para el propósito de modificación de tono.

Las tintas contienen de 1 a 35% en peso, especialmente de 1 a 30% en peso y más especialmente de 1 a 20% en peso, de por lo menos un tinte de la fórmula (1), con base en el peso total de la tinta.

Se da preferencia a dichas tintas que tienen una viscosidad de 1 a 40 mPa·s (milipascales segundos).

Las tintas usualmente comprenden solventes orgánicos miscibles en agua en una cantidad de 1 a 40% en peso, por ejemplo alcoholes  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol e isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida y dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetona, por ejemplo acetona y alcohol diacetona; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano y dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidona; polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol y polipropilenglicol; alquilen  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -glicoles y tioglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol, hexilenglicol y dietilenglicol; polioles adicionales, por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexanetriol; y éteres de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  de alcoholes polihídricos, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi) etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol y 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; preferiblemente N-metil-2-pirrolidona, dietilenglicol, glicerol o especialmente 1,2-propilenglicol, preferiblemente en una cantidad de 2 a 30% en peso, especialmente de 5 a 30% en peso y más especialmente de 10 a 25% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas también pueden comprender solubilizantes, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactama.

Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético inter alia para el propósito de ajustar a viscosidad.

Ejemplos de espesantes que se pueden mencionar incluyen espesantes de alginato comercialmente disponibles, éteres de almidón o éteres de harina de algarrobo, especialmente alginato de sodio por sí solo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, metil hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa o hidroxipropil metilcelulosa, especialmente con preferiblemente de 20 a 25% en peso de carboximetil celulosa. Los espesantes sintéticos que se pueden mencionar son, por ejemplo, aquellos con base en ácidos poli(met)acrílicos o poli(met)acrilamidas.

Las tintas comprenden dichos espesantes, por ejemplo, en una cantidad de 0.01 a 2% en peso, especialmente de 0.01 a 1% en peso y preferiblemente de 0.01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas también pueden comprender sustancias reguladoras, por ejemplo bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrógeno fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de disodio, tripolifosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y citrato de sodio. Se utilizan especialmente en cantidades de 0.1 a 3% en peso, preferiblemente de 0.1 a 1% en peso, con base en el peso total de la tinta, con el fin de establecer un valor de pH de, por ejemplo, de 4 a 10, especialmente de 5 a 8.

Como aditivos adicionales, las tintas pueden comprender tensoactivos o humectantes.

Los tensoactivos adecuados incluyen tensoactivos aniónicos o no iónicos comercialmente disponibles. Como humectantes en las tintas de acuerdo con la invención se toman en consideración, por ejemplo, urea, glicerol, propilenglicol, o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en la forma de una solución acuosa del 50% al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de preferiblemente de 0.1 a 30% en peso, especialmente de 2 a 30% en peso.

Si se desea, las tintas pueden comprender adicionalmente donantes ácidos tales como butitrolactona o hidrógeno fosfato de sodio, conservantes, sustancias que inhiben hongos y/o bacterias, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, emulsionantes, solventes insolubles en agua, agentes de oxidación o agentes de desaireación.

Los conservantes adecuados son especialmente agentes que producen formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, especialmente acuosos, aproximadamente de 30 a 40% en peso de soluciones de formaldehído; los agentes secuestrantes adecuados son, por ejemplo, nitrilotriacetato de sodio, etilendiaminatraacetato de sodio, especialmente polimetafosfato de sodio, más especialmente hexametafosfato de sodio; los emulsionantes adecuados son especialmente aductos de un óxido de alquileo y un alcohol graso, especialmente un aducto de alcohol oleilo y óxido de etileno; los solventes insolubles en agua adecuados son hidrocarburos saturados de alto punto de ebullición, especialmente parafinas que tiene un rango de ebullición de aproximadamente 160 a 210° C (denominadas espíritu blanco); un agente de oxidación adecuado es, por ejemplo, un compuesto nitro aromático, especialmente un ácido carboxílico o sulfónico mono o dinitro que puede estar en la forma de un aducto de óxido de alquileo, especialmente un ácido nitrobenzenosulfónico; y agentes de desaireación adecuados son, por ejemplo, solventes de alto punto de ebullición, especialmente aceites de trementina, alcoholes mayores, preferiblemente alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, alcoholes de terpeno o agentes de desaireación con base en aceites minerales y/o aceites de silicona, especialmente formulaciones comerciales compuestas de aproximadamente de 15 a 25% en peso de una mezcla de aceite mineral y aceite de silicona y aproximadamente de 75 a 85% en peso de un alcohol C<sub>8</sub>, tal como, por ejemplo, 2-etil-n-hexanol. Estos se utilizan usualmente en cantidades de 0.01 a 5% en peso, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas se pueden preparar de la forma habitual al mezclar juntos los constituyentes individuales en la cantidad de agua deseada. Cuando sea necesario, las tintas se clarifican mediante filtración a través de un filtro muy fino.

Las tintas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, adecuadas para impresión. Ejemplos de métodos de impresión apropiados que se pueden mencionar son métodos de impresión son métodos de impresión convencional, impresión esténcil e impresión a choro.

Las tintas de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para uso en sistemas de grabación de una clase en donde una tinta se exprime desde una abertura pequeña en la forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato en el que se produce una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, o películas plásticas. Los sistemas de grabación adecuados son, por ejemplo, impresoras de inyección de tinta disponibles comercialmente para uso en impresión de papel o impresión textil, o instrumentos de escritura, tal como plumas o bolígrafos y especialmente impresoras de inyección de tinta.

En la impresión de inyección de tinta, se esparcen gotitas individuales de la tinta sobre un sustrato en una forma controlada desde una boquilla. Para este propósito, se utilizan de forma predominante el método de inyección de tinta continua y el método de gotita según demanda. En el método de inyección de tinta continua, las gotitas se producen continuamente y se transportan cualesquier gotitas no requeridas para la impresión a un recipiente recolector y e reciclan, mientras que en el método de gotita según demanda las gotitas se producen e imprimen según se requieran, es decir, las gotitas se producen sólo cuando se requieren para la impresión. La producción de las gotitas e puede efectuar, por ejemplo, por medio de un piezo cabezal de inyección de tinta o por medio de energía térmica (chorro de burbujas). La impresión por medio de un piezo cabezal de inyección de tinta se prefiere para el método de acuerdo con la invención. La impresión mediante el método de inyección de tinta continua se prefiere adicionalmente para el método de acuerdo con la invención.

Dependiendo de la naturaleza de su uso, puede ser necesario por ejemplo para la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente aquellas propiedades que afectan la afinidad para el sustrato en cuestión, que se va a modificar cuando sea apropiado.

Como materiales de fibra textil se toman en consideración, especialmente, lateriales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupo hidroxilo, por ejemplo materiales de fibra textil de celulosa, seda, lana o poliamidas sintéticas.

Las tintas de acuerdo con la invención, que comprenden los tintes de la fórmula (1), son especialmente adecuadas para grabar sobre papel y muy especialmente adecuadas para uso en impresión de papel.

5 Como ejemplos de papel que se puede imprimir con las tintas de acuerdo con la invención se pueden mencionar papel para impresión a tinta comercialmente disponible, papel para fotografía, papel satinado, papel recubierto con plástico, por ejemplo Canon Photo Paper, Epson Inkjet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Film, HP Special Inkjet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper y, especialmente, papel para fotografía microporoso, por ejemplo Ilford Printasia Photo Glossy Paper, Canon Photo Paper Pro PR-101 y Epsom Premium Glossy Photo Paper.

Las películas plásticas que se pueden imprimir con las tintas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, transparentes, nubladas/opacas. Las películas plásticas adecuadas son, por ejemplo, película de transparencia 3M.

15 La presente invención de acuerdo con lo anterior también se relaciona con un método para imprimir papel, películas plásticas o materiales de fibra textil, especialmente mediante el método de impresión de inyección de tinta, en donde se utiliza una tinta acuosa que comprende de 1 a 35% en peso de por lo menos un tinte de la fórmula (1) y de 1 a 40% en peso de un solvente orgánico miscible al agua, con base en el peso total de la tinta.

Las tintas de acuerdo con la invención se almacenan estables y no exhiben precipitación en almacenamiento durante relativamente largos periodos.

20 Las impresiones producidas de acuerdo con la invención se distinguen por buena solidez a la luz y por excelente resistencia a los gases, especialmente ozono.

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se dan en grados Celsius, partes (cuando se dan) son partes por peso y los porcentajes se relacionan con el % en peso. Las partes por peso se relacionan con partes por volumen en una relación de kilogramos a litros.

**Ejemplo 1a: Ácido de Cu-ftalocianina heptasulfónico**

25 Se introducen 57.6 g de ftalocianina de cobre en 200 ml de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de la adición de 90 ml de ácido sulfúrico fumante (66 %) durante 30 minutos, la mezcla de reacción se mantiene a 150°C durante 160 horas. Después de enfriar a 60°C, la solución de reacción se procesa adicionalmente de acuerdo con el Ejemplo 1b.

**Ejemplo 1b: heptasulfocloruro de Cu-ftalocianina**

30 A la solución de reacción del Ejemplo 1a, enfriada a 60°C, luego se agregan, en forma de gota, 425 ml de cloruro de tionilo. Después de 16 horas a 75°C, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se vierte en agua con hielo. El producto se precipita completamente, se filtra y se lava con agua con hielo. Después de secar gentilmente en vacío, se obtienen 30 g de producto que comprende heptasulfocloruro de Cu-ftalocianina.

**Ejemplo 1c: Cu-Pc heptasulfonamida/ácido sulfónico**

35 Se introducen 26.5 g de heptasulfocloruro de Cu- Pc de acuerdo con Ejemplo 1 b en solución de amoniaco acuosa diluida (pH = 8), el pH se mantiene constante a 8 al agregar cantidades apropiadas de amoniaco (12.5 %). Después de agitación durante 20 horas a temperatura ambiente, se lleva a cabo calentamiento a 40°C durante un as 5 horas adicionales, aunque continua manteniendo el pH a 8. La solución de reacción luego se concentra a 400 ml utilizando un evaporador rotatorio, se dializa y luego se evapora hasta secado. Se obtienen 12.3 g de un tono cian verdoso que  
40 comprende Cu-Pc heptasulfonamida/ácido sulfónico.

**Ejemplo 1d: ácido Cu-ftalocianina heptasulfónico**

Se introducen 57.6 g de ftalocianina de cobre en 200 ml de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de la adición de 90 ml de ácido sulfúrico fumante (66 %) durante 30 minutos, la mezcla de reacción se mantiene a 160°C durante 24 horas. Después de enfriar a 60°C, la solución de r eacción se procesa adicionalmente de acuerdo con el Ejemplo 1b.

45 **Ejemplo 2: Cu-Pc heptasulfotaurida/ácido sulfónico**

## ES 2 394 217 T3

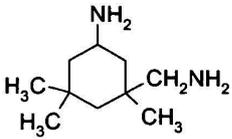
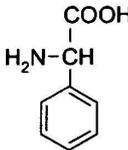
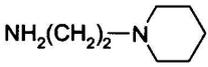
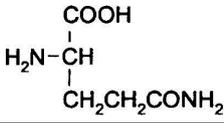
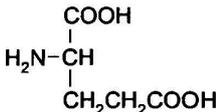
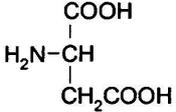
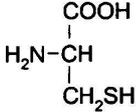
- 5 Se disuelven 172.5 g de taurina en agua a pH 10. A la solución resultante luego se agregan, a 0° C, con agitación, 28.75 g de producto de acuerdo con el Ejemplo 1 b. Después de agitar durante una hora mientras que el pH se mantiene constante a 10 utilizando solución de hidróxido de sodio 4N, la temperatura se incrementa a 40° C. Después de agitar durante una hora a esa temperatura y a un pH constante de 10, el pH se reduce a 8 y la solución de reacción se concentra a 500 ml. Después de filtración, la solución se dializa y luego se evapora hasta secado. Se obtienen 14.7 g de un tono cian verdoso.

Al utilizar la cantidad equivalente de las aminas dadas en la Tabla 1 en lugar de taurina en el Ejemplo 2, que corresponde a los tintes la fórmula (1) se obtiene de forma similar:

Tabla 1

Amina	Amina
$\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{H}$
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H})_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$
$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \diagdown \end{array}$
$\text{HN} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_2\text{OH} \\ \diagdown (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{HN} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown (\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

(continuación)

Amina	Amina
	
NH <sub>2</sub> OH	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Morfolinia
Ácido anilina-4-sulfónico	Ácido anilina-3-sulfónico
Ácido anilina-2-sulfónico	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH
NH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	Piperazina
	
NH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	
	

**Ejemplo 3: Preparación de tintas para impresión y impresión de inyección a tinta**

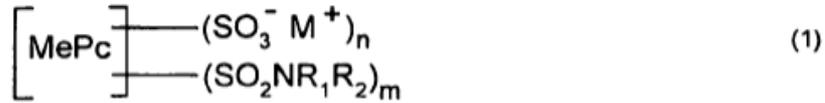
5 Se disuelven 6.6 g de tinte de acuerdo con el Ejemplo 1c en 85 g de agua. Después de agregar 5 g de dietilenglicol, la tinta resultante se introduce en un cartucho para impresión de inyección a tinta. Las impresiones hechas con tinta cian sobre el papel de fotografía Canon Photo Paper Pro PR-101, Epson Premium Glossy Photo Paper, Ilford Photo Paper or Ilford Printasia Photo Glossy Paper) tienen excelente resistencia a ozono y a luz.

**Ejemplo 4: Preparación de tintas para impresión e impresión de inyección a tinta**

10 Al proceder como se describe en el Ejemplo 3 pero utilizando 7.2 g del tinte de acuerdo con el Ejemplo 2, las impresiones de inyección a tinta sobre papel fotográfico (análogo al Ejemplo 3) que se obtienen en forma similar tienen excelente resistencia al ozono y a la luz.

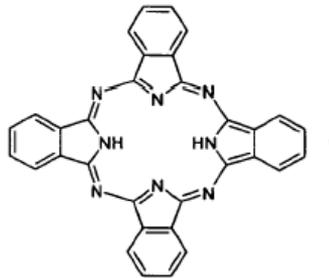
REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de tinte que comprende por lo menos un tinte de la fórmula



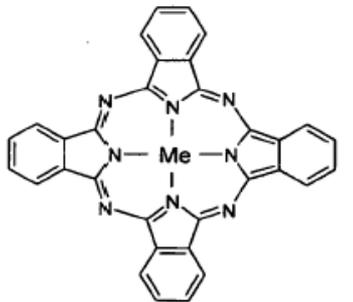
en donde

5 Pc es una ftalocianina de la fórmula



Me es un metal,

[MePc] es un complejo de ftalocianina- metal de la fórmula



10 M<sup>+</sup> es un catión inorgánico u orgánico,

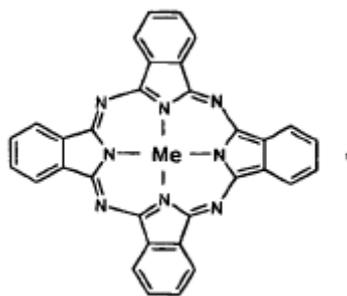
R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo no sustituido o sustituido, aralquilo no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido, y

R<sub>2</sub> es hidrógeno, alquilo no sustituido o sustituido, aralquilo no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido, y

15 n y m son cada uno independientemente del otro 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7,

la suma de (n + m) es un número 6 o 7.

2. Un proceso para la preparación de una mezcla de tinte que comprende un tinte de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, cuyo proceso comprende sulfonatar un compuesto de la fórmula



en donde Me es un

metal, que utiliza un agente de sulfonatación fuerte, por ejemplo ácido clorosulfónico o ácido sulfúrico fumante/monohidrato de ácido sulfúrico, luego neutralizar opcionalmente el ácido sulfónico resultante utilizando un compuesto que contiene el catión inorgánico u orgánico  $M^+$ , y luego convertir opcionalmente el ácido sulfónico, o su sal, utilizando reactivos adecuados, por ejemplo cloruro de tionilo o oxiclورو de fósforo, en el sulfocloruro correspondiente, que luego se hace reaccionar con, amoníaco o una amina.

5

10

3. Una mezcla de tinte que comprende por lo menos un tinte de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 y por lo menos un tinte de la fórmula (1) en donde n y m son cada uno independientemente del otro un número de 0 a 4 y la suma de (m+n) es de 1 a 4.

4. Una mezcla de tinte de acuerdo con cualquier reivindicación 1 o reivindicación 3, que contiene de 5 a 99% en peso, preferiblemente de 10 a 99% en peso, de por lo menos un tinte de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1.

15

5. Un método para teñir o imprimir materiales naturales, semi- sintéticos o sintéticos, especialmente material textil, en cuyo método se aplica una mezcla de tinte de acuerdo con la reivindicación 1 a dicho material.

6. Una tinta que contiene de 1 a 35% en peso de una mezcla de tinte de acuerdo con la reivindicación 1.

7. Un método para imprimir materiales naturales, semi- sintéticos o sintéticos, mediante el método de impresión de inyección a tinta, en cuyo método se utiliza una tinta de acuerdo con la reivindicación 6.

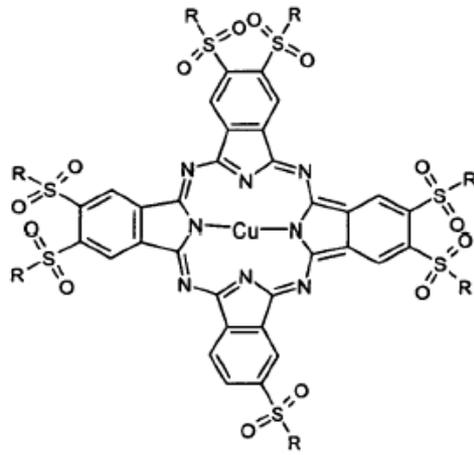
20

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual los materiales naturales, semi- sintéticos o sintéticos son papel, especialmente papel para fotografía, una película plástica o material de fibra textil.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el papel es un papel para fotografía microporoso.

10. Materiales naturales, semi- sintéticos o sintéticos teñidos o impresos utilizando una mezcla de tinte de acuerdo con la reivindicación 1.

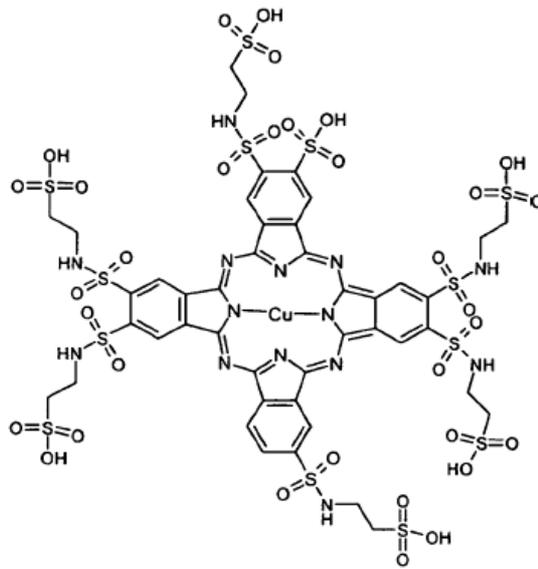
11. Una mezcla de tinte de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un tinte de la fórmula



R = OH, NH<sub>2</sub>

(106)

12. Una mezcla de tinte de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un tinte de la fórmula



(107).