

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 807**

51 Int. Cl.:

**C09B 35/21** (2006.01)

**C09B 35/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009 E 09778390 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2324080**

54 Título: **Colorantes ácidos**

30 Prioridad:

**11.09.2008 EP 08164173**

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

**10.06.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**NUSSER, RAINER;  
GEIGER, ULRICH y  
HASEMANN, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 406 807 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

Colorantes ácidos

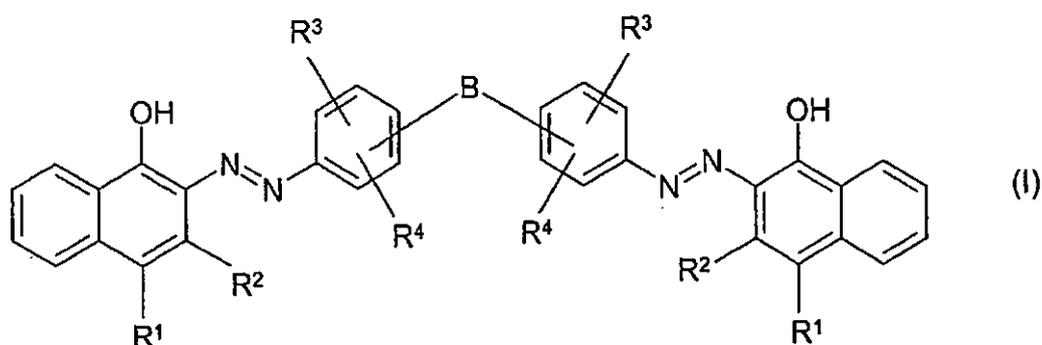
La invención se refiere a nuevos colorantes ácidos, a un procedimiento para su preparación, y a su uso para teñir sustratos orgánicos.

5 Los colorantes ácidos son conocidos, y los colorantes con miembros formadores de puente son conocidos igualmente.

El documento WO 02/46318 A describe un procedimiento para el teñido tricromático y estampación de fibras de poliamida naturales o sintéticas.

10 El documento WO 2007/131957 A describe colorantes ácidos anfóteros en los que cromóforos monoazoicos simétricos están enlazados vía grupos formadores de puentes alifáticos.

La invención proporciona compuestos de la fórmula general (I)



R<sup>1</sup> significa H o un grupo sulfo

R<sup>2</sup> significa H o un grupo sulfo, R<sup>1</sup> tiene que ser diferente de R<sup>2</sup>.

15 R<sup>3</sup> significa metoxi o metilo;

R<sup>4</sup> significa H,

B significa un grupo con la fórmula -CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-, en la que

R<sup>5</sup> significa H,

20 R<sup>6</sup> significa un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido, en el que los grupos arilo son unos grupos fenilo, y los grupos arilo están sustituidos con un grupo metilo o un grupo metoxi.

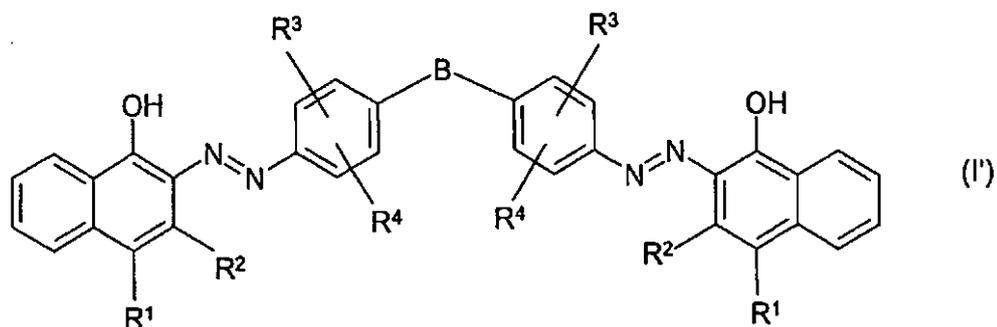
El R<sup>6</sup> más preferido significa fenilo.

Los compuestos de fórmula (I) poseen al menos un sustituyente aniónico, preferiblemente 1 ó 2 ó 3 sustituyentes aniónicos, de los cuales son particularmente muy preferidos 2 sustituyentes aniónicos.

Los sustituyentes aniónicos son grupos sulfo.

25 Los compuestos preferidos de la fórmula (I) tienen preferiblemente 1, 2 ó 3, y más preferiblemente 2 grupos sulfo. Los preferiblemente 2 grupos sulfo están preferiblemente en uno de los sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, o forman el sustituyente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>. En el compuesto más preferido, R<sup>1</sup> significa un grupo sulfo, y R<sup>2</sup> significa H.

Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I) tienen la fórmula (I')

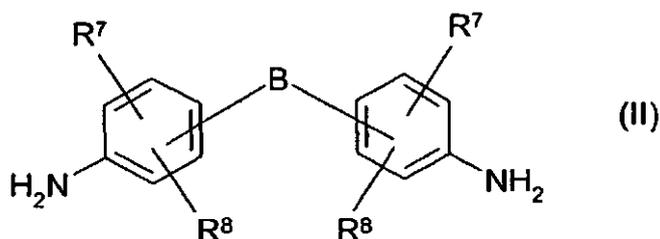


en la que los sustituyentes tienen los significados como se indica anteriormente.

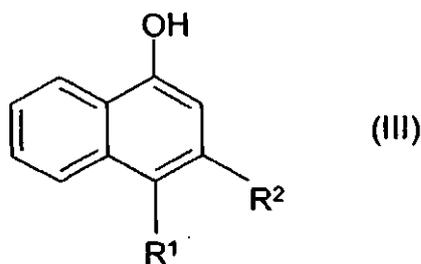
La invención también proporciona un procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (I). Los compuestos de la fórmula (I) de la presente invención se pueden preparar en condiciones convencionales en procedimientos convencionales.

5

En estos procedimientos, ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II)



que son bien conocidos de la bibliografía, se diazotan convencionalmente y se acoplan a totalmente dos equivalentes de un compuesto de la fórmula (III)



10

en la que los sustituyentes son cada uno como se definen anteriormente.

En este procedimiento, la diamina particular se enfría hasta 0-10°C, o preferiblemente hasta 0-5°C, y se diazota añadiendo ácido nitrosilsulfúrico. Después, la diamina diazotada se deja reaccionar con el compuesto (III) según se necesite, preferiblemente en disolución acuosa.

15

Los colorantes de la fórmula (I) se pueden aislar del medio de reacción mediante procedimientos convencionales, por ejemplo separándolos con una sal de metal alcalino, filtrándolos y secándolos, si es apropiado a presión reducida y a temperatura elevada.

20

Dependiendo de las condiciones de reacción y/o de aislamiento, los colorantes de la fórmula (I) se pueden obtener como ácido libre, como sal, o como una sal mixta que contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, por ejemplo el ión sodio, o un ión amonio, o un catión alquilamonio, por ejemplo cationes mono-, di- o trimetil- o -etilamonio. El colorante se puede convertir mediante técnicas convencionales a partir del ácido libre en una sal o en una sal mixta, o viceversa, o a partir de una forma salina en otra. Si se desea, los colorantes se pueden purificar adicionalmente mediante diafiltración, en cuyo caso se separan sales indeseadas y subproductos de síntesis a partir del colorante aniónico bruto.

La eliminación de sales indeseadas y subproductos de síntesis, y la eliminación parcial de agua, de la disolución de colorante bruto se lleva a cabo por medio de una membrana semipermeable aplicando una presión, con lo que se obtiene el colorante sin las sales indeseadas ni los productos de síntesis como una disolución, y si es necesario como un cuerpo sólido, de manera convencional.

5 Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son particularmente adecuados para teñir o imprimir material fibroso que consiste en poliamidas naturales o sintéticas en tonos rojos a violetas. Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales son adecuados para producir tintas de impresión de chorro de tinta, y para usar estas tintas de impresión de chorro de tinta para imprimir material fibroso que consiste en poliamidas naturales o sintéticas o celulosa (por ejemplo papel).

10 En consecuencia, la invención proporciona en otro aspecto el uso de los colorantes de la fórmula (I), sus sales y mezclas para teñir y/o imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas. Un aspecto adicional es la producción de tintas de impresión de chorro de tinta, y su uso para imprimir materiales fibrosos que consisten en poliamidas naturales o sintéticas.

15 La tinción se lleva a cabo según procedimientos conocidos; véanse, por ejemplo, los procedimientos de tinción descritos en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª Edición, 1982, Volumen 22, páginas 658-673, o en el libro de M. Peter y H.K. Rouette, Grundlagen der Textilveredlung, 13ª Edición, 1989, páginas 535-556 y 566-574. Se da preferencia a la tinción en el procedimiento discontinuo a una temperatura de 30 a 140°C, más preferiblemente 80 a 120°C, y lo más preferible a una temperatura de 80 a 100°C, y a una relación de licor en el intervalo de 3:1 a 40:1.

20 El sustrato a teñir puede estar presente, por ejemplo, en forma de hilo, tejido tejido, tejido tricotado en forma de bucle, o alfombra. Son incluso posibles de manera permanente teñidos de fantasía total sobre sustratos delicados, siendo los ejemplos lana de oveja, cachemira, alpaca y mohair. Los colorantes de la invención son particularmente útiles para teñir fibras de denier fino (microfibras).

25 Los colorantes según la presente invención y sus sales son muy compatibles con colorantes ácidos conocidos. En consecuencia, los colorantes de la fórmula (I), sus sales o mezclas se pueden usar solos en un procedimiento de tinción o impresión, o también como un componente en una composición de tinción o impresión de tonalidades combinadas junto con otros colorantes ácidos de la misma clase, es decir, con colorantes ácidos que poseen propiedades de tinción comparables, tales como, por ejemplo, propiedades de solidez y tasas de agotamiento desde el baño colorante sobre el sustrato. Los colorantes de la presente invención se pueden usar en particular junto con otros determinados colorantes que tienen cromóforos adecuados. La relación en la cual los colorantes están presentes en una composición de tinción o impresión de tonalidades combinadas viene establecida por el color a obtener.

30 Las nuevas composiciones de la fórmula (I), como se señala anteriormente, son muy útiles para teñir poliamidas naturales y sintéticas, es decir, lana, seda y todos los tipos de nylon, sobre cada una de las cuales se obtienen teñidos que tienen un alto nivel de solidez, especialmente buena solidez a la luz y buena solidez en húmedo (lavado, sudoración alcalina). Los colorantes de la fórmula (I) y sus sales tienen una elevada tasa de agotamiento. Igualmente, la capacidad de los colorantes de la fórmula (I) y sus sales para acumularse es buena. Los teñidos de una sola tonalidad sobre los sustratos identificados son de una calidad sobresaliente. Además, todos los teñidos tienen un color constante bajo luz artificial. Adicionalmente, la solidez al lustre y a la ebullición es buena.

40 Una ventaja decisiva de los nuevos colorantes es que están libres de metales, y proporcionan niveles de tinción elevados.

45 Los compuestos según la invención se pueden usar como un colorante individual o también, debido a su buena compatibilidad, como un elemento de combinación con otros colorantes de la misma clase que tienen propiedades de tinción comparables, por ejemplo con respecto a las solideces en general, valor de agotamiento, etc. Las tinciones de tonalidad combinada obtenidas tienen solideces similares a las de las tinciones con el colorante individual.

50 Los colorantes de la fórmula (I) de la invención también se pueden usar como componentes rojos en la tinción o impresión tricromática. La tinción o impresión tricromática puede utilizar todos los procedimientos de tinción e impresión habituales y conocidos, tales como, por ejemplo, el procedimiento continuo, el procedimiento discontinuo, el procedimiento de tinción en espuma y el procedimiento de chorro de tinta.

La composición de los componentes colorantes individuales en la mezcla colorante tricromática usada en el procedimiento de la invención depende del color deseado. Un color marrón, por ejemplo, utiliza preferiblemente 55-65% en peso de un componente amarillo, 20-30% en peso de un componente rojo de la invención y 10-20% en peso de un componente azul.

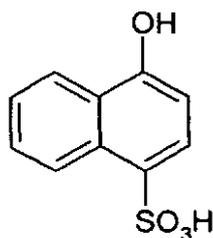
55 El componente rojo, como se describe anteriormente, puede consistir en un único componente o en una mezcla de diferentes componentes individuales rojos conforme a la fórmula (I). Se da preferencia a combinaciones dobles o triples.

En el documento WO2002/46318 se describen componentes azules y/o amarillos particularmente preferidos.

En los siguientes ejemplos, las partes y porcentajes están en peso, y las temperaturas se dan en grados Celsius.

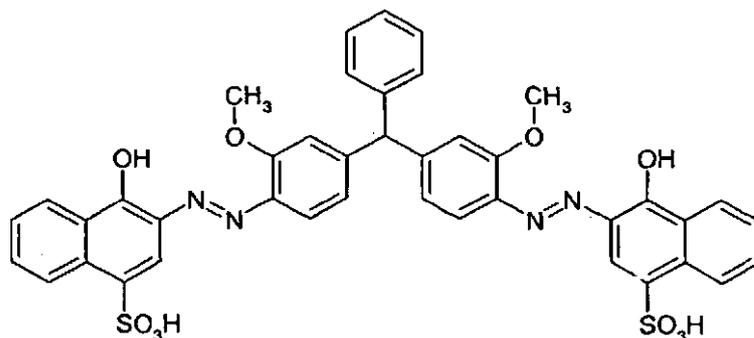
#### Ejemplo 1:

5 Se tetrazotaron 33,4 partes (0,1 moles) de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminotrifenilmetano, según métodos conocidos, con 13,8 partes (0,2 moles) de nitrito de sodio a 0-5°C en 250 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30%). Se añadieron 44,8 partes (0,2 moles) de un compuesto de la fórmula



10

disuelto en 250 partes de agua, a lo largo de 30 minutos, a la disolución tetrazotada enfriada en hielo. Mediante la adición de disolución al 20% de carbonato de sodio, el pH se llevó a 5-5,5, produciendo un material colorante de fórmula

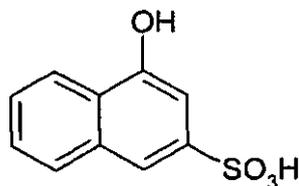


15

El material colorante se puede aislar por precipitación con cloruro de sodio, se puede separar por filtración y se puede secar a 50°C a presión reducida, o la mezcla de reacción se puede usar sin embargo directamente para la tinción sin aislar el producto. En lana, y en particular en fibras de poliamida, produce tinciones rojas que tienen propiedades de solidez a la humedad muy buenas ( $\lambda_{max}$ ) = 522 nm).

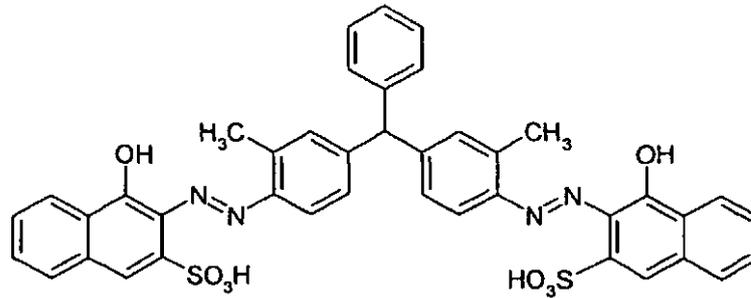
#### Ejemplo 2

Se tetrazotaron 30,2 partes (0,1 moles) de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminotrifenilmetano, según métodos conocidos, con 13,8 partes (0,2 moles) de nitrito de sodio a 0-5°C en 200 partes de agua y 60 partes de ácido clorhídrico (aprox. 30%). Se añadieron 64,6 partes (0,2 moles) de un compuesto de la fórmula



20

disuelto en 350 partes de agua, a lo largo de 30 minutos, a la disolución tetrazotada enfriada en hielo. Mediante la adición de disolución al 20% de carbonato de sodio, el pH se llevó a 5-5,5, produciendo un material colorante de fórmula



El material colorante se puede aislar por precipitación con cloruro de sodio, se puede separar por filtración y se puede secar a 50°C a presión reducida. Tiñe lana, y en particular en fibras de poliamida, en tono rojo que muestra propiedades de solidez a la luz y a la humedad muy buenas ( $\lambda_{\max}$ ) ( $\lambda_{\max}$ ) = 511 nm).

5 **Ejemplos 3-28**

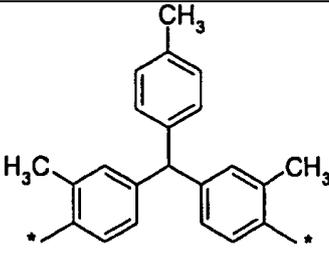
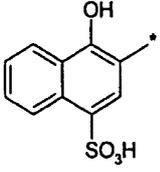
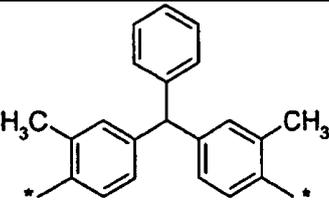
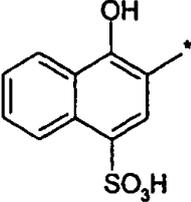
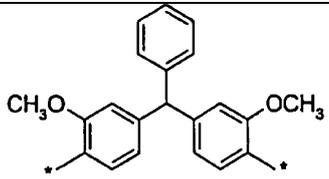
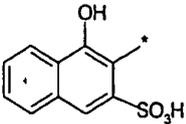
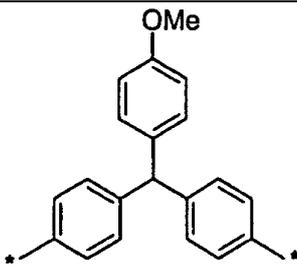
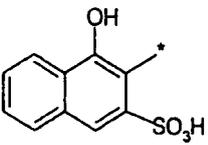
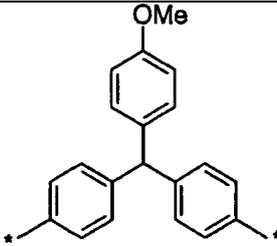
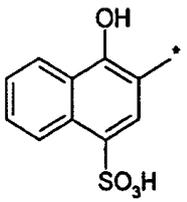
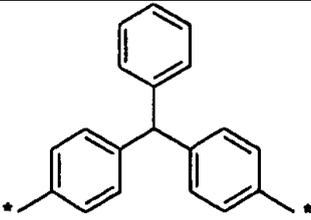
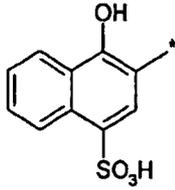
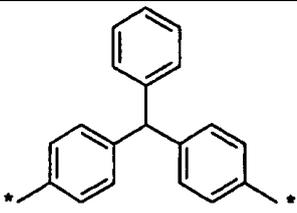
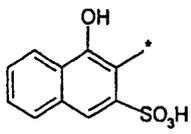
La tabla I siguiente contiene colorantes que se pueden preparar de forma similar al método descrito en el Ejemplo 1 y 2 usando los materiales de partida correspondientes. Estos colorantes proporcionan tinciones rojizas que tienen solidez a la luz y a la humedad muy buenas sobre fibras de poliamida y lana.

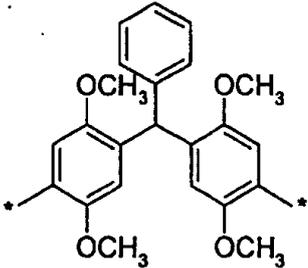
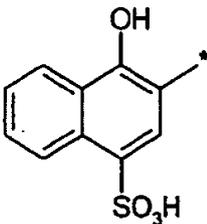
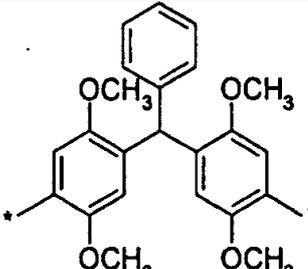
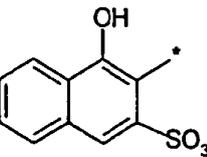
$\lambda_{\max}$  (lambda max) se indica en nm (nanómetros; medida en disolución de ácido acético al 1%).

10

Tabla 1:

Ejemplo	D	A	$\lambda_{\max}$ [nm]
4			523
5			518
6			509

7			512
8			511
9			523
10			510
11			510
19			508
20			509

22			524
28			524

**EJEMPLO A DE USO**

Un baño colorante a 40°C, que consiste en 2000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente activo para cationes, que se basa en una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,25 partes del colorante del Ejemplo 1 de Preparación, y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se cargó con 100 partes de tejido de nylon-6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calentó hasta 98°C a una velocidad de 1°C por minuto, y después se dejó en ebullición durante 45-60 minutos. A continuación se enfrió hasta 70°C durante 15 minutos. La tinción se retiró del baño, se aclaró con agua caliente y después con agua fría, y se secó. El resultado obtenido es una tinción de poliamida roja que posee buenas solidez a la luz y a la humedad.

**EJEMPLO B DE USO**

Un baño colorante a 40°C, que consiste en 2000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente activo para cationes, que se basa en una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,3 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 1, y ajustado a pH 5,5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se cargó con 100 partes de tejido de nylon-6,6. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calentó hasta 120°C a una velocidad de 1,5°C por minuto, y después se dejó a esta temperatura durante 15-25 minutos. A continuación se enfrió hasta 70°C durante 25 minutos. La tinción se retiró del baño colorante, se aclaró con agua caliente y después con agua fría, y se secó. El resultado obtenido es una tinción de poliamida roja con buena igualación y que tiene buenas solidez a la luz y a la humedad.

**EJEMPLO C DE USO**

Un baño colorante a 40°C, que consiste en 4000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente anfótero que se basa en una amida de ácido graso sulfatado y etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 0,4 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 1, y ajustado a pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se cargó con 100 partes de tejido de lana. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calentó hasta ebullición a una velocidad de 1°C por minuto, y después se dejó en ebullición durante 40-60 minutos. A continuación se enfrió hasta 70°C durante 20 minutos. La tinción se retiró del baño, se aclaró con agua caliente y después con agua fría, y se secó. El resultado obtenido es una tinción de lana roja que posee buenas solidez a la luz y a la humedad.

**EJEMPLO D DE USO**

Se prensó entre rodillos 100 partes de un material tejido de nylon-6 con un licor a 50°C que consiste en

- 40 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 1,
- 100 partes de urea,
- 20 partes de un solubilizante no iónico a base de butildiglicol,
- 15-20 partes de ácido acético (para ajustar el pH a 4),

10 partes de un agente igualador débilmente activo para cationes, a base de una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, y

810-815 partes de agua (para completar hasta 1000 partes de licor de prensado).

5 El material así impregnado se enrolla y se deja reposar en una cámara de tratamiento con vapor en condiciones de vapor saturado a 85-98°C durante 3-6 horas, para la fijación. La tinción se aclara entonces con agua caliente y agua fría, y se seca. El resultado obtenido es una tinción de nylon roja que tiene una buena igualación en la pieza y buenas solidez a la luz y a la humedad.

#### **EJEMPLO E DE USO**

10 Un material textil laminar de pelo corto compuesto de nylon-6 y que tiene un tejido de base sintética se prensa en rodillos con un licor que contiene por 1000 partes

1 parte del colorante del Ejemplo de Preparación 1

4 partes de un espesante comercialmente disponible a base de éter de harina de carobo

2 partes de un aducto no iónico de un alquilfenol superior con óxido de etileno,

1 parte de ácido acético al 60%.

15 A esto le siguió la impresión con una pasta que, por 1000 partes, contiene los siguientes componentes:

20 partes de alquilamina grasa alcoxilada comercialmente disponible (producto de sustitución),

20 partes de un espesante comercialmente disponible a base de éter de harina de carobo.

La impresión se fija durante 6 minutos en vapor saturado a 100°C, se aclara y se seca. El resultado obtenido es un material de cobertura de color uniforme e igualado que tiene un patrón rojo y blanco.

#### **EJEMPLO F DE USO**

25 Un baño colorante a 40°C que consiste en 2000 partes de agua, 1 parte de un agente igualador débilmente activo para cationes a base de una amida de ácido graso aminopropílico etoxilado y que tiene afinidad por el colorante, 1,5 partes del colorante del Ejemplo 1, 1,5 partes del material colorante rojo del Ejemplo 3 o cualquier otro ejemplo de la tabla 1, que se ajustó hasta pH 5 con 1-2 partes de ácido acético al 40%, se cargó con 100 partes de tejido de nylon-6,6 tejido. Después de 10 minutos a 40°C, el baño colorante se calentó hasta 98°C a una velocidad de 1°C por minuto, y después se dejó en ebullición durante 45 a 60 minutos. A esto le siguió el enfriamiento hasta 70°C durante 15 minutos. La tinción se retiró del baño, se aclaró con agua caliente y después con agua fría, y se secó. El resultado obtenido es una tinción de poliamida rojiza igualada que posee buenas solidez a la luz y a la humedad.

#### **EJEMPLO G DE USO**

30 100 partes de un cuero flor rasurado en húmedo, curtido al cromo y recurtido de manera sintética, se tiñen durante 30 minutos en un baño de 300 partes de agua y 2 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 1 a 55°C. Después de añadir 4 partes de una emulsión al 60% de un aceite de pescado sulfitado, el cuero se impregna con grasa durante 45 minutos. Luego se acidifica con ácido fórmico al 8,5% y se muele durante 10 minutos (pH final en el baño: 3,5-4,0). El cuero se aclara entonces, se deja secar por goteo y se acaba del modo habitual. El resultado  
35 obtenido es un cuero teñido en un color naranja claro igualado, con buenas solidez.

Los Ejemplos A a G de Uso también se pueden llevar a cabo con los colorantes 2 a 29 con resultados similares.

#### **EJEMPLO H DE USO**

40 Se disuelven 3 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 3 en 82 partes de agua desmineralizada y 15 partes de dietilenglicol a 60°C. El enfriamiento hasta la temperatura ambiente proporciona una tinta de impresión naranja que es muy adecuada para la impresión por chorro de tinta sobre papel o textiles de poliamida y lana.

El Ejemplo H de Uso también se puede llevar a cabo con los colorantes 1 ó 2 y 4 a 29 con resultados similares.

#### **EJEMPLO I DE USO**

45 Un baño colorante que consiste en 1000 partes de agua, 80 partes de sal de Glauber calcinada, 1 parte de nitrobenzeno-3-sulfonato de sodio y 1 parte de colorante del Ejemplo 1 se calienta hasta 80°C durante 10 minutos. Después, se añaden 100 partes de algodón mercerizado. A esto le sigue la tinción a 80°C durante 5 minutos y después el calentamiento hasta 95°C durante 15 minutos. Después de 10 minutos a 95°C, se añadieron 3 partes de carbonato de sodio, seguido de 7 partes adicionales de carbonato de sodio después de 20 minutos y otras 10 partes de carbonato de sodio después de 30 minutos a 95°C. La tinción se continuó subsiguientemente a 95°C durante 60

minutos. El material teñido se retiró entonces del baño colorante y se aclaró en agua desmineralizada corriente durante 3 minutos. A esto le siguieron dos lavados durante 10 minutos en 5000 partes de agua desmineralizada hirviendo de una vez y el aclarado subsiguiente en agua desmineralizada corriente a 60°C durante 3 minutos y con agua del grifo fría durante un minuto. El secado deja una tinción roja brillante del algodón con buenas solideces.

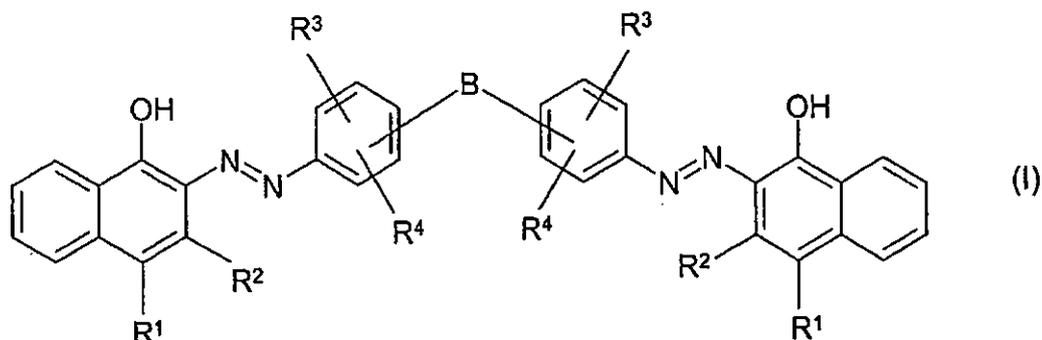
5 **EJEMPLO J DE USO**

10 Se disolvieron 0,2 partes del colorante del Ejemplo de Preparación 1 en 100 partes de agua caliente, y la disolución se enfrió hasta la temperatura ambiente. Esta disolución se añadió a 100 partes de pasta de sulfito blanqueada químicamente, batida en 2000 partes de agua en un Hollander. Después de 15 minutos de comezclamiento, el material se aprestó con apresto de resina y sulfato de aluminio de manera convencional. El papel producido a partir de este material tiene un tono rojo con buenas solideces a la humedad.

Los Ejemplos I y J de Uso también se pueden llevar a cabo con los colorantes 2 a 29 con resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula general (I)



R<sup>1</sup> significa H o un grupo sulfo

5 R<sup>2</sup> significa H o un grupo sulfo, R<sup>1</sup> tiene que ser diferente de R<sup>2</sup>.

R<sup>3</sup> significa metoxi o metilo;

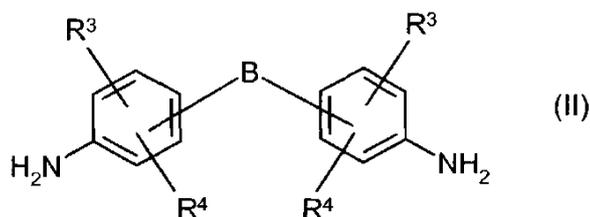
R<sup>4</sup> significa H,

B significa un grupo con la fórmula -CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-, en la que

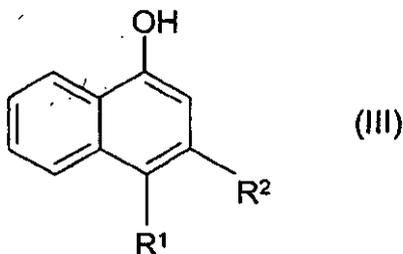
R<sup>5</sup> significa H,

10 R<sup>6</sup> significa un grupo arilo no sustituido o un grupo arilo sustituido, en el que los grupos arilo son unos grupos fenilo, y los grupos arilo están sustituidos con un grupo metilo o un grupo metoxi.

2. Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizado por que ambas funciones amina de los compuestos de la fórmula (II)



15 se diazotan y se acoplan a totalmente dos equivalentes de un compuesto de la fórmula (III)



en la que los sustituyentes son cada uno como se definen anteriormente.

3. Uso de los compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1, para teñir y/o imprimir sustratos orgánicos.

20 4. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, para teñir y/o imprimir lana, seda y poliamidas sintéticas.

5. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, para prepara tintas para el procedimiento de chorro de tinta.