



PI04024532
PI04024532

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0402453-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0402453-2

(22) Data do Depósito: 28/06/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 31/05/2005

(51) Classificação Internacional: C09D 5/00; C09D 11/02; C09B 57/14

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2003 US 10/606,631

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE TINTA DE ALTERAÇÃO DE FASE COMPREENDENDO UM VEÍCULO DE ALTERAÇÃO DE FASE E UM COMPOSTO COLORANTE E PROCESSO

(73) Titular: XEROX CORPORATION, Sociedade Norte Americana. Endereço: Xerox Square 020, Rochester, New York 14644, Estados Unidos (US).

(72) Inventor: JULE W. THOMAS, JR; BO WU; JEFFERY H. BANNING; JAMES M. DUFF; WOLFGANG G. WEDLER; RANDALL R. BRIDGEMAN

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 30/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em: 30 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

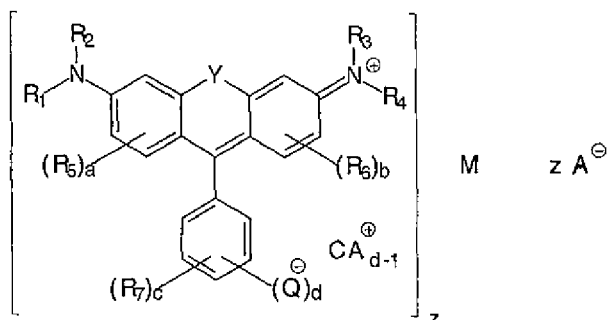
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



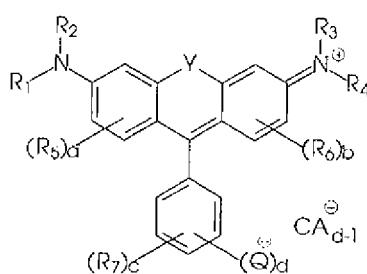
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE TINTA DE ALTERAÇÃO DE FASE COMPREENDENDO UM VEÍCULO DE ALTERAÇÃO DE FASE E UM COMPOSTO COLORANTE E PROCESSO**".

5 Antecedentes

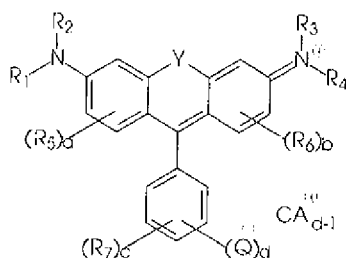
A presente invenção refere-se às tintas de alteração de fase. Mais especificamente, a presente invenção está direcionada aos compostos colorantes específicos contendo tintas de alteração de fase ou fusão quente. Uma modalidade da presente invenção está direcionada a um veículo de tinta de alteração de fase e um composto colorante da fórmula:



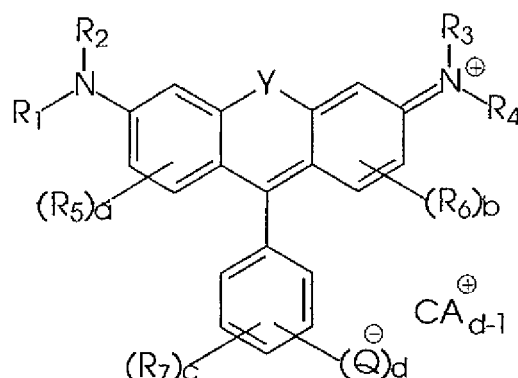
onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas

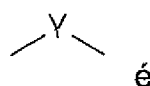


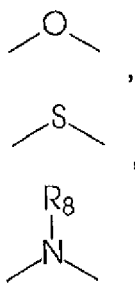
porções de cromogênio, z é um número inteiro representando o número de



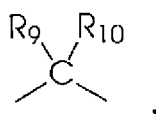
porções de cromogênio associadas com o metal e é pelo menos 2,

- R_1 , R_2 , R_3 e R_4 cada, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila, ou (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem ser unidos juntos para formar um anel onde R_3 e R_4 podem ser unidos juntos para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem ser cada unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada, independentemente dos outros, é um número inteiro que é 0, 1, 2, ou 3, c é um número inteiro que é 0, 1, 2, 3, ou 4, cada
- R_5 , R_6 e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrila, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo piridina ou grupo piridínio, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfina ou fosfônio, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano, ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 e R_7 podem ser cada unidos a um anel de fenila na estrutura central,





ou



R_8 , R_9 e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, contanto que o número de átomos de carbono em $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3 + \text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_6 + \text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_9 + \text{R}_{10}$ seja pelo menos cerca de 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4 ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion associado com todos, menos um dos grupos Q^- .

Em geral, as tintas de alteração de fase (algumas vezes referidas como "tintas de fusão quente") estão na fase sólida em temperatura ambiente, porém existe na fase líquida na temperatura de operação elevada de um dispositivo de impressão de jato de tinta. Na temperatura da operação a jato, gotículas de tinta líquida são ejetadas do dispositivo de impressão e, quando as gotículas de tinta contatam a superfície do substrato de registro, ou diretamente ou por meio de um tambor ou correia de transferência de calor intermediário elas rapidamente se solidificam para formar um padrão predeterminado de gotículas de tinta solidificadas. Tintas de alteração de fase foram também usadas em outras tecnologias de impressão, tal como impressão de gravura, como descrita em, por exemplo, Patente U.S. 5.496.879 e Publicações de Patente Alemã DE 4205636AL e DE 4205713AL, as descrições de cada das quais são totalmente incorporadas aqui por referência.

Tintas de alteração de fase para impressão colorida tipicamente compreendem uma composição de veículo de tinta de alteração de fase que

é combinada com um colorante compatível de tinta de alteração de fase. Em uma modalidade específica, uma série de tintas de alteração de fase coloridas pode ser formada combinando-se as composições de veículo de tinta com colorantes primários subtrativos compatíveis. As tintas de alteração de fase coloridas primárias subtrativas podem compreender quatro tintas componentes, isto é, ciano, magenta, amarelo e preto, embora as tintas não sejam limitadas a estas quatro cores. Estas tintas coloridas primárias subtrativas podem ser formadas usando-se uma única tinta ou uma mistura de tintas. Por exemplo, a magenta pode ser obtida usando-se uma mistura de Tintas Vermelhas Solventes ou um preto composto pode ser obtido misturando-se várias tintas. Patente U.S. 4.889.560, Patente U.S. 4.889.761 e Patente U.S. 5.372.852, as descrições das quais são totalmente incorporadas aqui por referência, ensinam que os colorantes primários subtrativos empregados podem compreender tintas das classes das Tintas Solventes do Índice de Cor (C.I.), Tintas Dispersas, Tintas Diretas e Ácidas modificadas, e Tintas Básicas. Os colorantes podem também incluir pigmentos, como descritos em, por exemplo, Patente U.S. 5.221.335, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência. Patente U.S. 5.621.022, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve o uso de uma classe específica de tintas poliméricas em composições de tinta de alteração de fase.

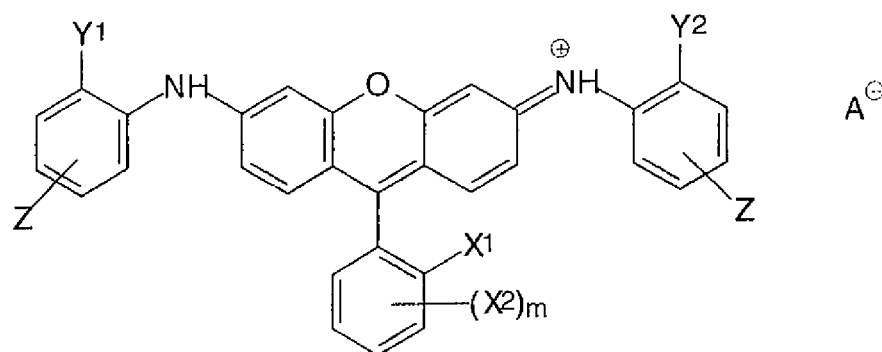
Tintas de alteração de fase foram também usadas para aplicações tal como marcação postal, marcação industrial e rotulagem.

Tintas de alteração de fase são desejáveis para impressoras a jato de tinta porque elas permanecem em uma fase sólida em temperatura ambiente durante o despacho, armazenagem a longo prazo, e outros. Além disso, os problemas associados com entupimento do bico como um resultado da evaporação da tinta com as tintas de jato de tinta líquidas são em grande parte eliminados, desse modo melhorando a confiança da impressão a jato de tinta. Além disso, em impressoras a jato de tinta de alteração de fase onde as gotículas de tintas são aplicadas diretamente sobre o substratos de registro final (por exemplo, papel, material, material para transparên-

cia, e outros), as gotículas solidificam-se imediatamente em contato com o substrato, de modo que a migração da tinta junto ao veículo de impressão é impedida e a qualidade do ponto é melhorada.

As composições adequadas para uso como composições de veículo de tinta de alteração de fase são conhecidas. Alguns exemplos representativos de referências descrevendo tais materiais incluem Patente U.S. 3.653.932, Patente U.S. 4.390.369, Patente U.S. 4.484.948, Patente U.S. 4.684.956, Patente U.S. 4.851.045, Patente U.S. 4.889.560, Patente U.S. 5.006.170, Patente U.S. 5.151.120, Patente U.S. 5.372.852, Patente U.S. 5.496.879, Publicação de Patente Européia 0187352, Publicação de Patente Européia 0206286, Publicação de Patente Alemã DE 4205636AL, Publicação de Patente Alemã DE 4205713AL, e Pedido de Patente PCT WO 94/04619, as descrições de cada das quais são totalmente incorporadas aqui por referência. Materiais veículos adequados podem incluir parafinas, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de éster, ácidos graxos e outros materiais cerosos, materiais contendo amida graxa, materiais de sulfonamida, materiais resinosos feitos de diferentes fontes naturais (resinas de óleo de sebo e ésteres de resina, por exemplo), e muitas resinas sintéticas, oligômeros, polímeros, e copolímeros.

Pedido de Patente Britânica GB 2 311 075 (Gregory e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um composto de fórmula



onde X^1 é um grupo éster ou um grupo amida (tal como de um ácido sulfônico ou carboxílico) ou um sal de amina graxa de um ácido sulfônico, cada X^2 independentemente é um substituinte, m tem um valor de 0 a 2, Y^1 e Y^2 são

cada independentemente H, alquila, ou halo, cada Z independentemente é um grupo amida ou éster, e A⁻ é um ânion. O composto é útil como um corante para toners, impressão D2T2, plásticos, poliésteres, náilon, e tintas, especialmente jato de tinta ou tintas de fusão quente.

- 5 "Rhodamine Dyes and Related Compounds. XV. Rhodamine Dyes with Hydroaromatic and Polymethylene Radicals," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Organ. Khim.* (1965), 1(3), 584-6, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde o aquecimento de diclorofluorano com ZnCl₂-ZnO e a amina apropriada durante 3 horas em 220°
10 seguido por tratamento com HCl aquoso produziu N,N'-dícicloexilrodamina-HCl, fusão: 180 - 5°, N,N'-di(tetrametileno)rodamina-HCl, decomp.: 240°, N,N'-di(pentametileno)rodamina-HCl, fusão: 205 - 10°, N,N'-di(hexametileno)rodamina-HCl, decomp. 175°. Estas tintas produziram fluorescência amarelo ou laranja e seus espectros foram dados.

- 15 "Rhodamine Dyes and Related Compounds. XI. Aril- and Alkyl-rhodamines Containing Carboxyl Groups," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Organ. Khim.* (1964), 34(6), 2041- 4, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde o aquecimento de ácidos aminobenzoicos com 3,6-diclorofluorano na presença de ZnCl₂ durante 6 horas em 24 -
20 50° produziu depois de um tratamento aquoso: N,N'-bis(o-carboxifenil)rodamina-HCl; m-isômero-HCl; e p-isômero-HCl. Uma reação similar com sais de HCl de glicina, α-alanina, ou β-alanina produziu : N,N'-bis(carboximetil)rodamina-HCl; N,N'-bis(α-carboxietil)rodamina-HCl; e N,N'-bis(β-carboxietil)rodamina-HCl. O último grupo mostrou fluorescência amarelo-
25 verde, menos nos derivados de arila. Os espectros dos produtos são mostrados.

- "Rhodamine Dyes and Related Compounds. X. Fluorescence of Solutions of Alkyl and Arilalkylrhodamines," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1964), 34(6), 2039- 41, cuja descrição é totalmente incorporada aqui
30 por referência, descreve espectros de fluorescência para as seguintes rodaminas: N,N'-dietila; N,N'-dibenzila; N,N'-bis(β-feniletila); N,N'-bis(β-fenilisopropila). Em rodaminas substituídas simétricas, a entrada de um grupo al-

quila ou arilalquila em ambos os resíduos de amino resultou no deslocamento da fluorescência max. em direção aos comprimentos de onda mais longos, um deslocamento similar da absorção e um aumento no rendimento quântico de fluorescência. Em derivados não simétricos, um grupo arila ingressando em um dos grupos amino mudou os espectros em um grau maior na mesma direção e reduziu bruscamente o rendimento quântico de fluorescência.

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. IX. Rhodamine B Sulfonic Acids and their Derivatives," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1964), 34(2), 640 - 44, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que o aquecimento de $m\text{-Et}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ e β -sulfoftalato de K em 150° enquanto o H_2SO_4 concentrado que foi sendo adicionado produziu depois de 3 horas em $150 - 70^\circ$, seguido por aquecimento com H_2O em 15 min., um resíduo de sulforrodamina bruta, purificado por solução em Na_2CO_3 aquoso quente e precipitação com AcOH . Os ácidos sulfônicos de rodamina isoméricos misturados, refluxados 3 horas com 30% de AcOH , clarificados e resfriados produziram um primeiro isômero com R_f 0,74 sobre o papel em solução aquosa (pH 9) enquanto o resíduo foi o outro isômero com R_f 0,98. O primeiro isômero e PCl_5 produziu o cloreto de sulfonila, isolado como sal de HCl , sólido vermelho (de CHCl_3 -ligroína), que com NH_3 em CHCl_3 produziu a sulfonamida, um pó violeta. Os dois isômeros e Rodaminas B tiveram características espectrais similares. Os dois isômeros provavelmente continham o grupo SO_3H nas posições 4 e 5 do anel de Ph de Rodamina B. Sua absorção e espectros de fluorescência são mostrados. Suas soluções em CHCl_3 produziram fluorescência mais forte do que aquelas em Me_2CO .

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. VIII. Amides of Sulforhodamine B Containing β -Hydroxyethyl and β -Chloroethyl Groups," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1963), 33(12), 3943 - 6, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que o cloreto de sulforrodamina B aquecido 10 - 12 horas com $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ em $170 - 80^\circ\text{C}$, em seguida triturado com NaCl saturado produziu, depois da solução em CHCl_3 e precipitação com éter de petróleo, 80% de $\text{N}(\beta\text{-hidroxietil})$ amida de sulfor-

rodamina vermelho; reação similar com $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ produziu 70% de N,N-bis(β -hidroxietil)amida, uma cera vermelha brilhante. Estes tratados com SOCl_2 em CHCl_3 produziu, respectivamente, N-(β -cloroetil)amida, um pó marrom, e N,N-bis(β -cloroetil)amida, um pó violeta. Espectros de absorção das amidas são mostrados. As (hidroxietil)amidas mostraram fluorescência laranja forte na solução.

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. VII. (β -Phenylethyl) rhodamines," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1963), 33(4), 1089-92, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde o aquecimento de diclorofluorano com $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ou $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{NH}_2$ na presença de ZnO e ZnCl_2 durante 5 - 6 horas em 220° produziu, depois do aquecimento durante 2 horas com HCl aquoso, 96 - 8% de produtos brutos que, depois da cristalização de HCl alc., produziu N,N'-bis(β -feniletil)rodamina-HCl em pó, vermelho, fusão: $172 - 5^\circ$, ou N,N'-bis(α -metil- β -feniletil)rodamina-HCl, fusão: $175 - 8^\circ$; N-fenil-N'-(β -feniletil)rodamina-HCl, fusão: $162 - 6^\circ$, foi preparado de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e 3'-cloro-6'-anilino-fluorano sob as condições acima. Tratado com alc. NaOH e resfriado bruscamente com H_2O , estes cloridratos produziram as bases livres das tintas como sólidos marrom-vermelho, que tendem a formarem colóides em veículo aquoso. As bases livres de fusão a $123 - 5^\circ$, decomp. 120° e fusão $163 - 8^\circ$, respectivamente. Os espectros visíveis e ultravioletas das tintas foram similares aos espectros de dibenzilrodamina, porém tiveram cor mais intensa; a fluorescência forte foi mostrada por estas tintas. O espectro de bis(β -feniletil)rodamina foi quase idêntico com aquele de dietilrodamina.

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. VI. Chloride and Amides of Sulforhodaminal B," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1962), 32, 1489-92, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que sulforrodamina B (5 g., secada em 125°) e 3 g. de PCl_5 aquecido em 50 mililitros de CHCl_3 durante 4 horas, em seguida extd. com H_2O frio para remover PCl_5 em excesso, produziu, depois da concentração da camada orgânica secada e tratamento do resíduo com éter de petróleo frio em grande quantidade, o cloreto de p-sulfonila vermelho escuro,

$C_{27}H_{29}O_6N_2S_2Cl$, que forma lentamente o composto original no contato com H_2O . Com NH_3 em $CHCl_3$ produziu a p-sulfonamida correspondente, 81%, pó vermelho-violeta, sol. em EtOH ou AcOH; similarmente foi preparado p-sulfonanilida, sólido marrom-violeta. Estes têm espectros de absorção similares ao composto original porém com absorção menos intensa. O cloreto de p-sulfonila tem uma absorção mais intensa do que as amidas.

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. V. α -Pyridylrhodamine," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1962), 32, 1485-9, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde o aquecimento de 3,6-diclorofluorano com 2-aminopiridina na presença de $ZnCl_2$ durante 3 horas em $160 - 80^\circ$ produziu, depois da extração com H_2O quente e EtOH e cristalização do resíduo de Me_2CO aquoso, 3-cloro-6- α -piridilaminofluorano-HCl, fusão $280 - 2^\circ$; base livre, fusão $185 - 7^\circ$. Isto aquecido com 2-aminopiridina e $ZnCl_2$ em $250 - 60^\circ$ durante 6 horas, em seguida precipitado a partir de EtOH-HCl quente com H_2O produziu N,N'-bis(α -piridil)rodamina-HCl vermelho, fusão $238 - 40^\circ$, também formado diretamente a partir de diclorofluorano e aminopiridina em excesso em $250 - 60^\circ$. Similarmente, 3-cloro-6-anilino-fluorano produziu N-fenil-N'- α -piridilrodamina-HCl vermelho-violeta, fusão $225 - 30^\circ$. Todos estes foram convertidos em N,N'-difenilrodamina aquecendo-se com $PhNH_2$ e $ZnCl_2$ durante 3 horas em $180 - 200^\circ$. Os espectros de absorção dos produtos são mostrados; dipiridilrodamina tem uma cor mais intensa do que outros membros do grupo.

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. IV. Aril- e Benzylrhodamines," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1962), 32, 1480-5, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde o aquecimento de cloreto de fluoresceína com $ArNH_2$ na presença de $ZnCl_2$ - ZnO durante 4 a 5 horas em $210 - 20^\circ$ produziu, depois da lixiviação com HCl dil. quente, soln. do resíduo em $PhNH_2$ quente, e pptn. com HCl dil., as seguintes N,N'-diarilrodaminas que foram isoladas como sais de HCl: Ph, fusão $255 - 60^\circ$; o- meC_6H_4 , fusão $205 - 10^\circ$; m- meC_6H_4 , fusão $195 - 200^\circ$; p- meC_6H_4 , fusão $255 - 60^\circ$. $PhCH_2NH_2$ similarmente produziu N,N'-dibenzilrodamina, fusão $160 - 5^\circ$; decomp. do sal de HCl $160 - 5^\circ$; decomp. do

- sal de di-HCl 210°. PhCH_2NH_2 e 3-cloro-6-anilino fluorano produziu 90 - 5% de N-fenil-N'-benzilrodamina isolado como o sal de HCl, fusão 200 - 10°. Os espectros de absorção destas rodaminas são mostrados. Dibenzilrodamina fluoresce fortemente na solução, enquanto o análogo de benzila de fenila tem uma fluorescência fraca. Os grupos benzila causam uma mudança batocrômica da faixa de absorção nas rodaminas substituídas; as diarilrodaminas formam soluções azul-violeta ao contrário das laranja-amarelo produzida por rodamina não-substituída. O sal de di-HCl de dibenzilrodamina perde o mesmo HCl em soln. como mostrado por comportamento em EtOH.
- 10 "Rhodamine Dyes and Related Compounds. III. Reaction of aminophenol With Phthalic Anhydride in Hot Sulfuric Acid," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Obsch. Khim.* (1962), 32, 1477- 80, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que o aquecimento de 25 g de $\text{m-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ com 20 g. de $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ em 100 mililitros de H_2SO_4 em 160 -
- 15 200° durante 2 - 8 horas foi usado para examinar os efeitos de condições de condensação nos produtos de reação. A formação de rodamina começou em 170° e alcançou um max. (20%) em 2 horas em 190°. Rodol foi um subproduto constante como um resultado da desaminação parcial de rodamina. A desaminação é promovida por tempo de reação mais longo e temperaturas mais altas. Estes fatores também promoveram a formação de um material amorfo, escuro. Ácido o-Hidroxissulfanílico foi formado na reação em até 32% de rendimento em 160° em 2 horas; condições mais drásticas diminuíram seu rendimento rapidamente. Antes do aparecimento de quantidades substanciais de rodamina na mistura, sulfonação de $\text{m-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ocorre, e
- 20 o composto resultante parece ser o intermediário que reage, com este composto formando rodamina por deslocamento do grupo ácido sulfônico. Isto foi confirmado por reação de $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ com ácido o-hidroxissulfanílico sob as condições mostradas acima. Ácido m-aminossalicílico também produz os mesmos produtos em uma mistura similar àquela formada por m-
- 25 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
- 30

"Rhodamine Dyes and Related Compounds. XVIII. N,N'-Dialquilrodaminas with Long Chain Hydrocarbon Radicals," I. S. Ioffe e ou-

5 tros, *Zh. Organ.- Khim.* (1970), 6(32), 369 - 71, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo onde a condensação de I (X=Cl) com RNH_2 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ou $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) produziu as tintas títulos (I, X=NHR) (II). A presença de grupos alquila em II não alteraram sua cor em comparação com II (R=H); todos II absorveram fortemente em 523 - 6 nm. Entretanto, cadeias de alquila longas alteraram as propriedades hidrofóbicas de II como mostrado pela mudança de seus coeficientes de divisão em sistemas de óleo-alc. ou querosene-alc. com o comprimento da cadeia R.

10 "Rhodamine Dyes and Related Compounds. XIX. Mutual Transformations of Colorless e Colored Compounds of N,N'-Substituted Rhodamine," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Organ. Khim.* (1972), 8(8), 1726-9, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que as rodaminas substituídas produziram soluções coloridas em soluções incolores e polares em solventes não polares. A polaridade do solvente na qual a lactona incolor forma-se é convertida para quinóide, a forma de sal interna depende do número e estrutura de substituintes de alquila, arila, H. Os espectros de absorção de N,N'-dietilrodamina em misturas de água-dioxano mostra como a absorção clara aumenta quando a polaridade do solvente (isto é, 15 quantidade de água na mistura) é aumentada.

20 "Synthesis of N-Substituted Flaveosines, Acridine Analogs of Rhodamine Dyes," I. S. Ioffe e outros *Zh, Org. Khim.* (1966), 2(9), 1721, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve que ácido o-(3,6-cloro-9-acridinil)benzóico aquecido com BuNH_2 ou Bu_2NH produziu facilmente os cloridratos.

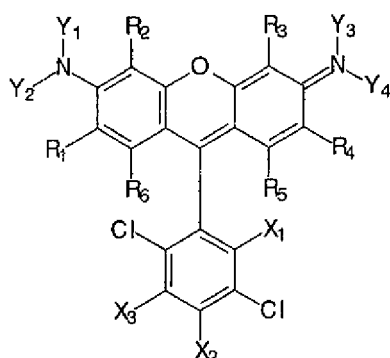
30 "Rhodamine Dyes and Related Compounds. XVII. Acridine Analogs of Rhodamine and Fluorescein," I. S. Ioffe e outros, *Zh. Organ. Khim.* (1966), 2(5), 927-31, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve os espectros de absorção para flaveosina, fluoresceína, azafluoresceína, seus ésteres de Et e derivados de diacetila. A substituição da estrutura de xanteno pelo grupo acridina alterou os espectros de tais tintas. Azafluoresceína aquecida com PCl_5 em 95 - 100° produziu ácido o-(3,6-

dicloro-9-acridinil)-benzóico, decomp. $>300^{\circ}$; seu espectro de uv foi similar àquele do ácido acridinilbenzóico não-substituído. Um dos compostos de flaveosina aqueceu com 25% de H_2SO_4 em um tubo selado com $\text{EtOH-H}_2\text{SO}_4$ produziu uma das flaveosinas, decomp. $> 300^{\circ}\text{C}$ $\text{Ac}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ produziu em 1 hora uma das flaveosinas, decomp. 206° . O composto formado por tratamento de 3,6-diclorofluorano com NH_3 foi preparado. Seu espectro uv é dado.

"New Lipophilic Rhodamines and Their Application to Optical Potassium Sensing," T. Werner e outros, *Journal of Fluorescence*, Vol. 2, No. 3, pp. 93 - 98 (1992), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve a síntese de novas rodaminas fluorescentes lipofílicas diretamente de 3,6-diclorofluoresceínas e as aminas de cadeia longa respectivas com excelente solubilidade em membranas lipofílicas e lipídeos. Propriedades luminescentes e espectrofotométricas das tintas são relatadas e discutidas com respeito a sua aplicação em novos sensores de íon ópticos. Uma rodamina foi aplicada em uma membrana de sensor com base em poli(vinil cloreto) para determinação óptica sensível e contínua de íon de potássio, usando valinomicina como o veículo de íon neutro.

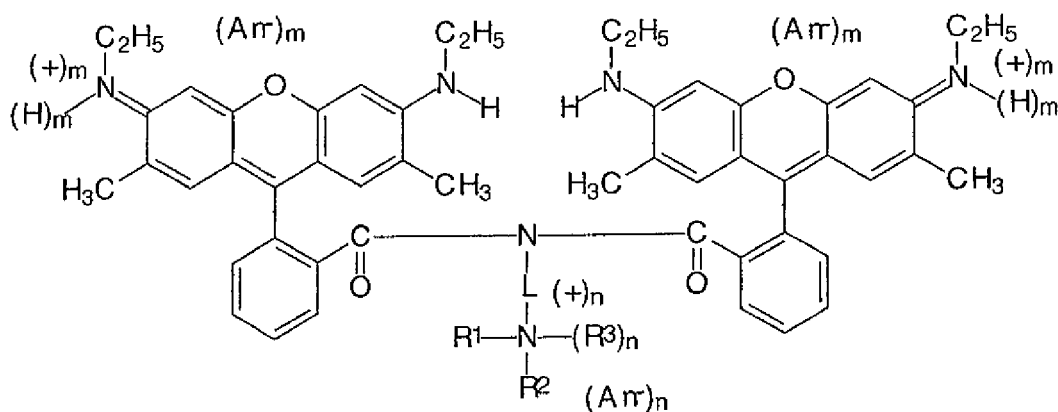
Patente U.S. 1.991.482 (Alemanha), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve um processo de produzir tintas de rodamina que compreendem condensar uma amina primária halogenada das séries de benzeno com dicloreto de fluoresceína e sulfonando o produto condensado.

Patente U.S. 5.847.162 (Lee e outro), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve uma classe de compostos de 4,7-diclororodamina úteis como tintas fluorescentes tendo a estrutura



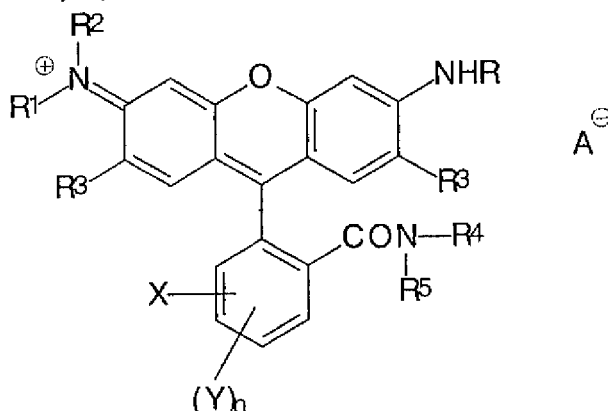
onde R_1 - R_6 são hidrogênio, flúor, cloro, alquila inferior, alceno inferior, alqui-
na inferior, sulfonato, sulfona, amino, amido, nitrila, alcóxi inferior, grupo re-
vestimento, ou combinações destes ou, quando tomados juntos, R_1 e R_6 são
benzo, ou quando tomados juntos, R_4 e R_5 são benzo; Y_1 - Y_4 são hidrogênio
ou alquila inferior ou, quando tomados juntos, Y_1 e R_2 são propano e Y_2 e R_1
são propano, ou quando tomados juntos, Y_3 e R_3 são propano e Y_4 e R_4 são
propano; e X_1 - X_3 tomados separadamente são selecionados do grupo con-
sistindo em hidrogênio, cloro, flúor, carboxilato de alquila inferior, ácido sul-
fônico, $-CH_2OH$, e grupo revestimento. Em outro aspecto, a invenção inclui
reagentes rotulados com os compostos de tinta de 4,7-diclororrodamina,
incluindo desoxinucleotídeos, didesoxinucleotídeos, e polinucleotídeos. Em
um aspecto adicional, a invenção inclui métodos utilizando tais compostos
de tinta e reagentes incluindo seqüenciamento de didesóxi polinucleotídeo e
métodos de análise de fragmento.

Patente U.S. 4.935.059 (Mayer e outros), cuja descrição é total-
mente incorporada aqui por referência, descreve tintas de rodamina básicas
adequadas para uso registrando-se fluidos para o processo de jato de tinta e
para colorir matéria-prima de papel tendo a fórmula



onde L é C₂-C₁₀-alquileno, R₁, R₂ e R₃ são cada qual independentemente de outros hidrogênio, C₁-C₁₀-alquila substituída ou não-substituída ou C₅-C₇-cicloalquila ou R¹ e R² juntamente com o átomo de nitrogênio ligando-os juntos são um radical heterocíclico, An⁻ é um equivalente de um ânion e m e n são cada qual independentemente do outro 0 ou 1.

Patente U.S. 4.647.675 (Mayer e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve compostos da fórmula geral



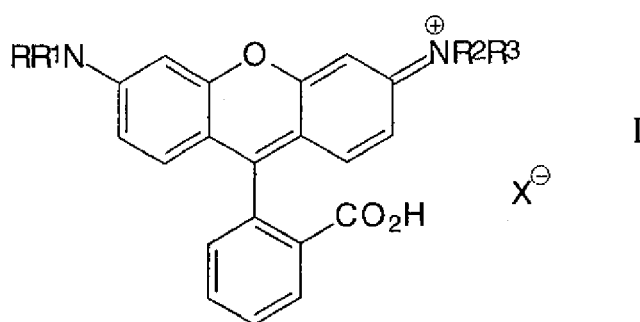
onde A⁻ é um ânion, R é hidrogênio ou cicloalquila ou alquila substituída ou não-substituída, R¹ e R² independentemente um do outro são cada qual hidrogênio ou alquila substituída ou não-substituída, ou um dentre os radicais podem além disso ser arila, ou R¹ e R², juntamente com o átomo de nitrogênio, formam uma estrutura heterocíclica saturada, os radicais R³ independentemente um do outro são cada hidrogênio ou C₁-C₄-alquila, R⁴ e R⁵ independentemente um do outro são cada cicloalquila ou alquila substituída ou não-substituída, ou um dentre os radicais pode além disso ser hidrogênio, arila ou hetarila, R⁴ e R⁵, juntamente com o átomo de nitrogênio, formam uma estrutura heterocíclica saturada, n é 1, 2 ou 3, X é hidrogênio, cloro, bromo, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcóxi ou nitro e Y é hidrogênio ou cloro, são particularmente úteis para tingir matérias-primas de papel.

Patente U.S. 1.981.515 (Kyrides), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve intermediários para matérias colorantes de rodamina.

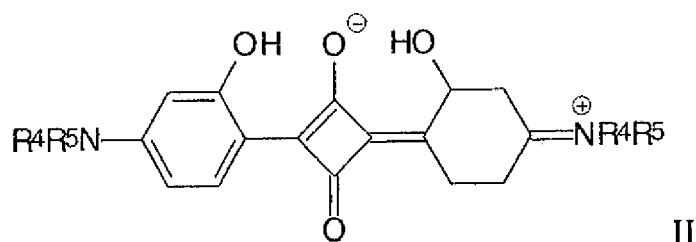
Patente U.S. 1.981.516 (Kyrides), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve intermediários para tinturas de rodamina alquiladas secundárias.

Pedido de Patentes Britânica GB 421 737, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve tintas das séries de rodamina que são preparadas condensando-se ácido naftaleno-2:3-dicarboxílico com um m-aminofenol no qual o grupo nitrogênio é substituído por um ou dois grupos alquila, os produtos, se desejado, sendo sulfonados. Os produtos não sulfonados podem ser usados como matérias de coloração lacustres ainda que as tintas sulfonadas sejam tintas de lã ácidas. Nos exemplos, (1) ácido naftaleno-2:3-dicarboxílico é condensado com dietil-m-aminofenol na presença de cloreto de zinco produzindo um produto que tinge algodão com mordente em tanino no mesmo tom como Rodamina B e um produto sulfonado que tinge tons azulado-vermelho em lã; (2) monoetil-m-aminofenol é usado em vez de dietil-m-aminofenol no exemplo (1), produzindo uma tinta, que quando sulfonada tinge tons vermelho-laranja em lã; (3) etilamino-p-cresol substitui o dietil-m-aminofenol no exemplo (1), produzindo uma tinta tingindo e imprimindo algodão com mordente em tanino em tons similares à Rodamina 69BS e quando sulfonadas tingindo vermelho em lã.

Pedido de Patente Japonesa JP 61221265, cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve compostos de rodamina de fórmula I



onde R_1 , R_3 são cada qual alquila inferior; R_2 é alquila inferior, alquila de cadeia longa superior ou 10C; R_4 é alquila de cadeia longa superior ou 10C; X^- é um ânion, ou compostos de esquarílio de fórmula II



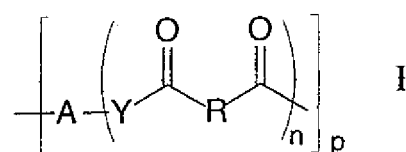
onde R_2 é alquila de cadeia longa superior ou 10C. Exemplo: perclorato 3,6-(N,N'-dietil-N,N'-dioctadecil)diamino-9-(2-carboxifenil)xantílico. Uso: Materiais para eletrônicos moleculares, que são adequados para uso como materiais conversores fotoelétricos, memória óptica, etc. Preparação: ácido 2-(4-N,N'-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzóico, que é um condensado entre N-etil-N-octadecil-m-hidroxianilina e anidrido ftálico, é reagido com N-etil-N-octadecil-m-hidroxianilina para obter o composto de fórmula I. 3-HOC₆H₄N(Et)(CH₂)₁₇Me e anidrido ftálico foram aquecidos em 150° durante 4 horas, tratados com NH₃ aquoso, e o intermediário amorfo misturado com HClO₄ aquoso formando um composto de fórmula I ($R=R_2=Et$; $R_1=R_3=C_{18}H_{37}$; $X=ClO_4$), tendo λ_{max} (MeOH) 550 nm.

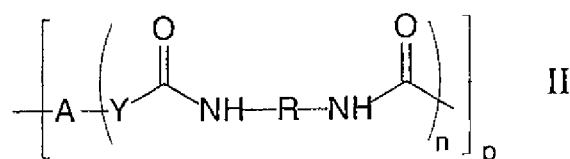
Patente U.S. 5.084.099 (Jaeger e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve colorantes compatíveis com tinta de alteração de fase modificada que compreendem um complexo solúvel de tinta de alteração de fase de (a) uma amina primária de alquila terciária e (b) um cromóforos de tinta, isto é, materiais que absorvem luz na região de comprimento de onda visível para produzir cor tendo pelo menos um grupo funcional de ácido pendente na forma de ácido livre (não o sal desse ácido). Estes colorantes modificados são extremamente úteis na produção de tintas de alteração de fase quando combinadas com um veículo de tinta de alteração de fase, mesmo que os cromóforos de tinta não modificada tenham solubilidade limitada no veículo de tinta de alteração de fase. Películas finas de espessura uniforme das composições de tinta de alteração de fase em questão que empregam os colorantes de tinta de alteração de fase modificados exibem um alto grau de leveza e saturação. Os complexos de cromóforo de tinta de amina primária são solúveis no veículo de tinta de alteração de fase e exibem excelente estabilidade térmica.

Patente U.S. 5.507.864 (Jaeger e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve uma composição de tinta de alteração de fase que inclui uma combinação de diferentes tipos de tinta tal como uma tinta de antraquinona e uma tinta de xanteno, que é mais preferivelmente uma tinta de rodamina. Enquanto cada tipo de tinta é insuficientemente solúvel com respeito às composições portadoras favorecidas para preservar a saturação da cor em impressões com quantidade de tinta reduzida, a tinta tipo combinação permite o carregamento de tinta aumentado e mantém a qualidade da impressão. Em uma modalidade preferida da invenção, uma composição de veículo favorecida é ajustada para promover a forma colorida de uma tinta de rodamina preferida (C.I. Solvente Vermelho 49) e misturada com uma tintura de antraquinona preferida (C.I. Solvente Vermelho 172) cuja concentração é mantida abaixo de um nível crítico para prevenir o nublamento após a impressão. As composições de tinta de alteração de fase preferidas resultantes fornecem uma tinta de alteração de fase magenta com firmeza de luz realçada e saturação de cor, bem como boa compatibilidade com tintas de alteração de fase de cor primárias subtrativas existentes.

Patente U.S. 5.621.022 (Jaeger e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve uma composição de tinta de alteração de fase onde a composição da tinta utiliza tintas poliméricas em combinação com uma composição portadora de tinta de alteração de fase selecionada.

Patente U.S. 5.747,554 (Sacripante e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve uma composição de tinta compreendendo uma tinta poliesterificada (I) ou uma tinta de poliuretano (II) com uma viscosidade de cerca de 3 centipoise a cerca de 20 centipoises em uma temperatura de cerca de 125°C a cerca de 165°C e representada pelas fórmulas





onde A é um cromóforo orgânico, Y é um oxialquileno ou poli(oxialquileno), R é um arileno ou alquileno, n representa o número de segmentos de repetição, e é um número inteiro de cerca de 2 a cerca de 50, e p representa o número de cadeias por cromóforo e é um número inteiro de cerca de 1 a
5 cerca de 6.

Patente U.S. 5.902.841 (Jaeger e outros), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve uma composição de tinta de alteração de fase onde a composição da tinta utiliza colorante em combinação com uma composição portadora de tinta de alteração de fase selecionada contendo pelo menos um composto de amida graxa hidróxi-funcional.
10

Pedido de Patente Européia 0 565 798 (Shustack), cuja descrição é totalmente incorporada aqui por referência, descreve composições de revestimento primário e secundário curável por radiação ultravioleta para fibras ópticas. Os revestimentos primários compreendem um oligômero de uretano alifático reativamente terminado com base em poliálcool de hidrocarboneto; um monômero de hidrocarboneto terminado com pelo menos um grupo final capaz de reagir com o terminal do oligômero; e um fotoiniciador opcional. Os revestimentos secundários compreendem um oligômero reativamente terminado de uretano alifático com base em poliéter e/ou poliéster; um componente de ajuste de viscosidade hidrocarbonáceo capaz de reagir com o terminal reativo de (I); e um fotoiniciador opcional. Também descrito são fibras ópticas revestidas com o revestimento secundário sozinho ou com os revestimentos primários e secundários da invenção.
15
20

Enquanto as composições e processos conhecidos são adequados para seus propósitos destinados, uma necessidade permanece para as novas composições colorantes de magenta, composições colorantes de magenta particularmente adequadas para uso em tintas de alteração de fase, colorantes de magenta com estabilidade térmica desejável, colorantes de magenta que exibem descoloração indesejável mínima quando expostos em
25

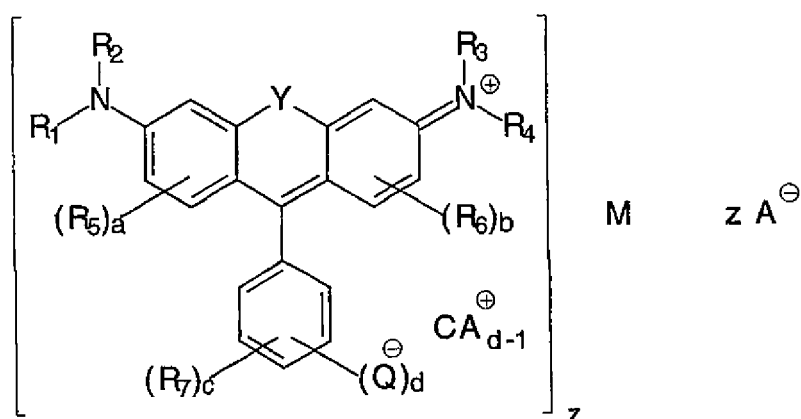
temperaturas elevadas, colorantes de magenta que exibem um brilho desejável, colorantes de magenta que exibem um matriz desejável, colorantes de magenta que são de saturação desejável, colorantes de magenta que têm características de estabilidade de nitidez desejavelmente altas, colorantes de magenta que têm uma cor desejavelmente agradável, colorantes de magenta que exibem características de solubilidade desejável em composições portadoras de tinta de alteração de fase, colorantes de magenta que permitem as tintas de alteração de fase serem esguichadas em temperaturas acima de 135°C ao mesmo tempo que mantendo a estabilidade térmica, colorantes magenta que permitem as tintas de alteração de fase que geram imagens com baixa altura de pilha, colorantes magenta que permitem as tintas de alteração de fase que geram imagens que aproximam-se da qualidade de imagem fina litográfica, colorantes magenta que exibem estabilidade oxidante, colorantes magenta que não precipitam-se dos veículos de tinta de alteração de fase, colorantes magenta que não, quando incluídos em tintas de alteração de fase, difundem-se em tintas adjacientemente impressas de cores diferentes, colorantes magenta que não lixiviam de veículos tais como veículos de tinta de alteração de fase em fitas adesivas, papel, ou similares, colorantes magenta que, quando incorporados nas tintas de alteração de fase, não levam ao impedimento da cabeça de impressão do jato de tinta de alteração de fase, colorantes magenta que permitem tintas de alteração de fase que geram imagens com bordas nítidas que permanecem nítidas com o passar do tempo, colorantes magenta que permitem tintas de alteração de fase que geram imagens as quais mantêm sua alta qualidade de imagem em climas quentes, colorantes magenta que permitem tintas de alteração de fase que geram imagens de densidade óptica desejavelmente alta, colorantes magenta que, por causa de sua boa solubilidade em veículos de tinta de alteração de fase, permitem a geração de imagens de baixa altura de pilha sem a perda de densidade óptica desejavelmente alta, colorantes magenta que permitem tintas eficaz em custo.

Em adição, permanece uma necessidade para colorantes magenta que são compostos tendo compostos de metal associados com cro-

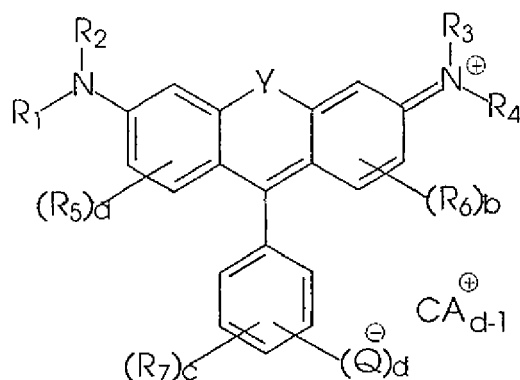
mogênios, onde a estabilidade térmica dos colorantes de composto de metal excede aquela dos cromogênios não associados com um metal.

Sumário

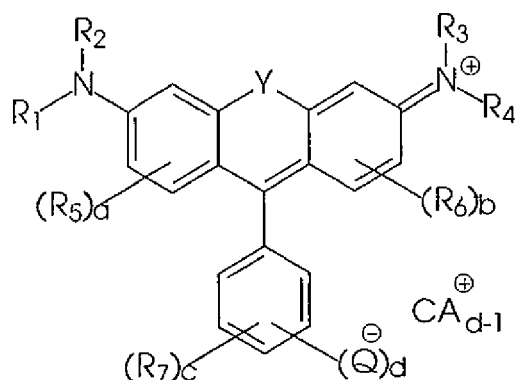
- A presente invenção é direcionada a uma composição de tinta de alteração de fase compreendendo um veículo de tinta de alteração de fase e um composto colorante de fórmula



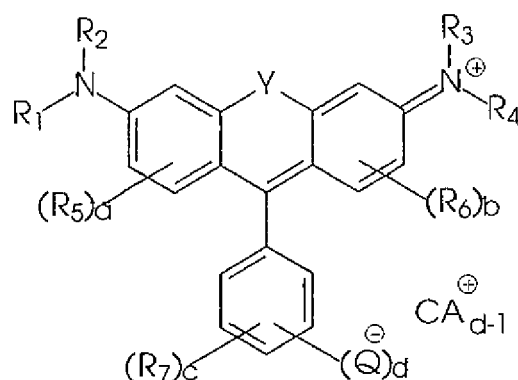
onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



- 10 porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas

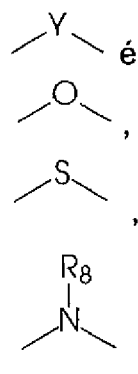


porções de cromogênio, z é um número inteiro representando o número de

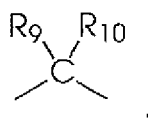


- porções de cromogênio associadas com o metal e é pelo menos 2, R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem ser unidos entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem ser unidos entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro o qual é 0, 1, 2 ou 3, c é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, 3 ou 4, cada qual R_5 , R_6 e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrila, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo piridí-
nio ou piridina, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo

- sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfônio ou fosfina, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido de ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 e R_7 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central,



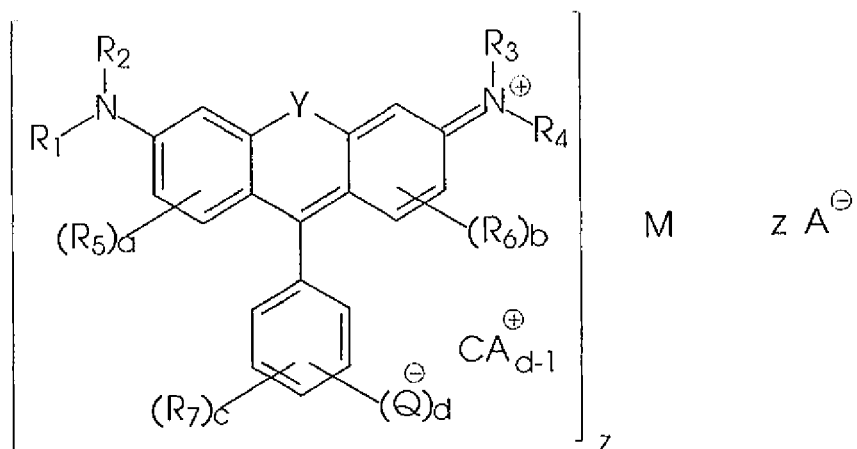
ou



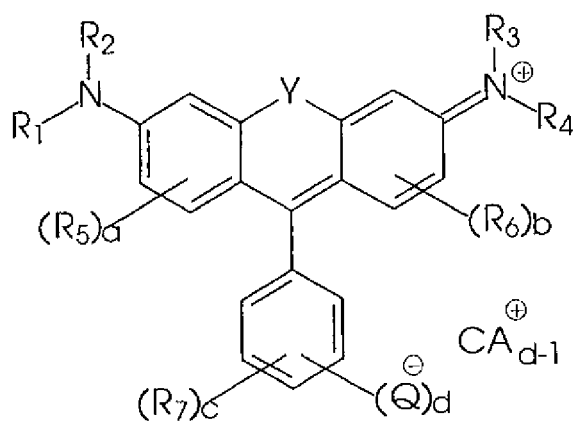
- R_8 , R_9 e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila contanto que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ seja pelo menos cerca de 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4 ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou cátion associado com todos, menos um dos grupos Q^- .

15 Descrição Detalhada

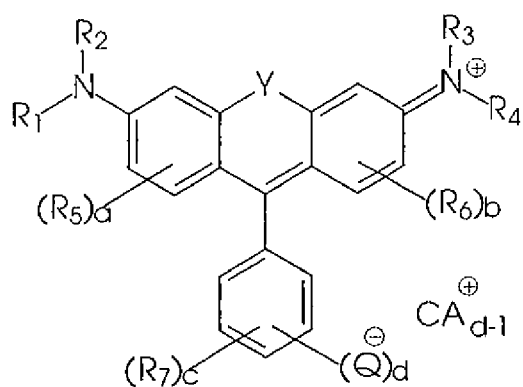
A presente invenção é direcionada aos compostos colorantes contendo tintas de alteração de fase da fórmula



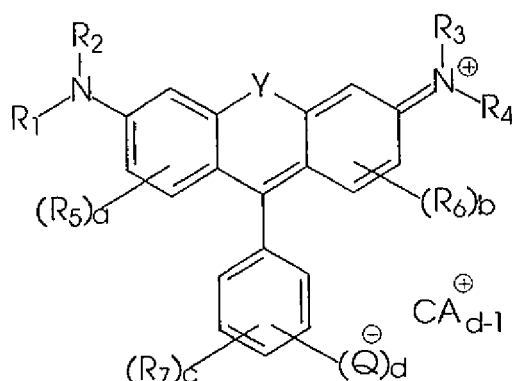
onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



- porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar
- 5 um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio, e z é um número inteiro representando o número de



porções de cromogênio associadas com o metal e é pelo menos 2. Não existe limite superior necessário no valor de z.

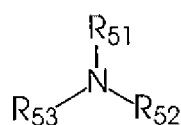
Os exemplos de cátions de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2 incluem +2, +3, +4, e cátions superiores de magnésio, cálcio, estrôncio, bário, rádio, alumínio, gálio, germânio, índio, estanho, antimônio, telúrio, tálio, chumbo, bismuto, polônio, escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircônio, nióbio, molibdênio, tecnécio, rutênio, ródio, paládio, prata, cádmio, háfnio, tântalo, tungstênio, rênio, ósmio, irídio, platina, ouro, mercúrio, metais da série de lantanídeos, tais como európio e outros, metais da série de actinídeos, e outros.

Exemplos de porções contendo metal incluem:

porções iônicas de metal, tais como $Me^{3+}X^-$ onde Me representa um átomo de metal trivalente e X representa um ânion monovalente, tal como Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , HSO_3^- , $CH_3SO_3^-$, $CH_3C_6H_4SO_3^-$, NO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , $H_2PO_4^-$, SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- , SSO_3^- , PF_6^- , $SbCl_6^-$, ou similares, ou $Me^{4+}X^-$ ou $Me^{4+}X^-$ ou $Me^{4+}X_2^-$ onde Me representa um átomo de metal tetravalente, X representa um ânion monovalente e X_2 representa 2 ânions monovalentes, $Me^{4+}X^{2-}$ onde Me representa um átomo de metal tetravalente e X^{2-} representa um ânion divalente, e outros;

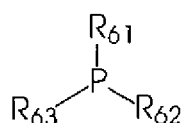
Os compostos de coordenação de metal, onde os metais tais como magnésio, cálcio, estrôncio, bário, rádio, alumínio, gálio, germânio, índio, estanho, antimônio, telúrio, tálio, chumbo, bismuto, polônio, escândio,

titânio, vanádio, cromo, manganês ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircônio, nióbio, molibdênio, tecnécio, rutênio, ródio, paládio, prata, cádmio, háfnio, tântalo, tungstênio, rênio, ósmio, irídio, platina, ouro, mercúrio, metais da série de lantanídeos, tais como európio e outros, metais da série de actí-
 5 nídeos, e outros são associados com um ou mais ligandos, tais como ligandos de carbonila (monóxido de carbono), ligandos de ferroceno, ligandos de haleto, tais como fluoreto, cloreto, brometo, iodeto ou similar, ligandos de amina de fórmula



onde R_{51} , R_{52} , e R_{53} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um átomo de halogênio, tal como flúor, cloro, bromo, iodo, ou similar, (iii) um grupo alquila (incluindo grupos alquila linear, ramificada, saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo alquila), em uma
 10 modalidade com pelo menos 1 átomo de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iv) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída ou não-substituída, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou po-
 15 dem ou não podem estar presentes no grupo arila), em uma modalidade com pelo menos 6 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (v) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída ou não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas
 20 dentre a porção de alquila e da porção de arila do grupo arilalquila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades

com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzila ou similar, ou (vi) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída ou não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não estar presentes em cada ou ambas dentre a porção de alquila e a porção de arila do grupo alquilarila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como tolila ou similar, onde um ou mais dentre R_{51} , R_{52} , e R_{53} podem ser unidos entre si para formar um anel, e onde os substituintes nos grupos alquila, arila, arilalquila e alquilarila podem ser (porém não são limitados a) grupos hidróxi, átomos de halogênio, grupos amina, grupos imina, grupos amônio, grupos ciano, grupos piridina, grupos piridínio, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster, grupos amida, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos ácido sulfônico, grupos sulfeto, grupos sulfóxido, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos fosfato, grupos nitrila, grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitrosos, grupos sulfona, grupos acila, grupos anidrido de ácido, grupos azida, grupos azo, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos isotiocianato, grupos carboxilato, grupos ácido carboxílico, grupos uretano, grupos uréia, misturas destes, e outros, onde dois ou mais substituintes podem ser unidos entre si para formar um anel, com exemplos específicos de ligandos de amina adequada incluindo amônia, trimetilamina, etilenodiamina, bipyridina e outros, ligandos de fosfina de fórmula



onde R_{61} , R_{62} , e R_{63} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um átomo de halogênio, tal como flúor, cloro, bromo, iodo, ou similar, (iii) um grupo alquila (incluindo grupos alquila linear, ramificada,

saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo e outros podem ou não podem estar presentes no grupo alquila), em uma modalidade com pelo menos 1 átomo de carbono, e em várias modalidades com não mais do

5 que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iv) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída ou não-substituída, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes no grupo arila), em uma modalidade com pelo menos 6 átomos de

10 carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (v) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída ou não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como

15 oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas dentre a porção de alquila e da porção de arila do grupo arilalquila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas

20 faixas, tais como benzila ou similar, ou (vi) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída ou não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas dentre

25 a porção de alquila e a porção de arila do grupo alquilarila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tais como tolila ou similar, (vii) um grupo alcóxi (incluindo grupos alcóxi linear, ramificado, saturado, insaturado, cíclico, susbtituído e não-substituído e onde os heteroátomos, tais como

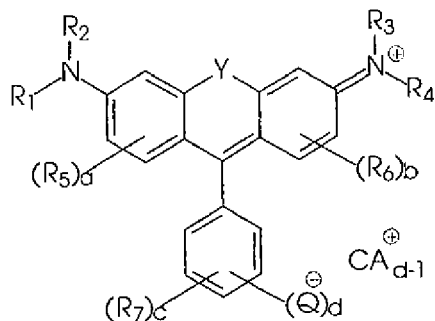
30 oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo e outros podem ou não podem estar presentes no grupo alcóxi), em uma modalidade com pelo menos 1 áto-

mo de carbono, e em modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (viii) um grupo arilóxi (incluindo grupos arilóxi substituído ou não-substituído, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes no grupo arilóxi), em uma modalidade com pelo menos 6 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (ix) um grupo arilalquilóxi (incluindo grupos arilalquilóxi substituído ou não-substituído, onde a porção de alquila do grupo arilalquilóxi pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas dentre a porção de alquila e da porção de arila do grupo arilalquilóxi), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzilóxi ou similar, ou (x) um grupo alquilarilóxi (incluindo grupos alquilarilóxi substituído ou não-substituído, onde a porção de alquila do grupo alquilarilóxi pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde os heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas dentre a porção de alquila e da porção de arila do grupo alquilarilóxi), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tais como tolila ou similar, onde um ou mais dentre R_{61} , R_{62} , e R_{63} podem ser unidos entre si para formar um anel, e onde os substituintes nos grupos alquila, alcóxi, arila, arilóxi, arilalquila, arilalquilóxi, alquilarila, e alquilarilóxi podem ser (porém não são limitados a) grupos hidróxi, átomos de halogênio, grupos amina, grupos imina, grupos amônio, grupos ciano, grupos piridina, grupos piridínio, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster, grupos amida, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos ácido

sulfônico, grupos sulfeto, grupos sulfóxido, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos fosfato, grupos nitrila, grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitrosos, grupos sulfona, grupos acila, grupos anidrido de ácido, grupos azida, grupos azo, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos isotiocianato, grupos carboxilato, grupos ácido carboxílico, grupos uretano, grupos uréia, misturas destes, e outros, onde dois ou mais substituintes podem ser unidos entre si para formar um anel, com exemplos específicos de ligandos de fosfina adequada incluindo fosfina, trifluorofosfina, triclorofosfina, trimetilfosfina, tifenilfosfina, tetroxifosfina, e outros, ligandos de água, ligandos de ciano, ligandos de isociano, ânions de hidróxido, ligandos de nitro, ligandos de nitrito, ligandos de tiocianato, ligandos de óxido nítrico, e outros, incluindo ligandos monodentados, ligandos bidentados, ligandos tridentados, ligandos tetradentados, ligandos pentadentados, ligandos hexadentados (tais como ácido tetracético de etileno diamina), ligandos de construção de ponte unindo dois ou mais átomos de metal em um complexo, ligandos de éter de coroa, e outros; uma ampla variedade de ligandos e complexos de metal são descritos em, por exemplo, *Advanced Inorganic Chemistry*, Quarta Edição, F. A. Cotton e G. Wilkinson, John Wiley & Sons (1980);

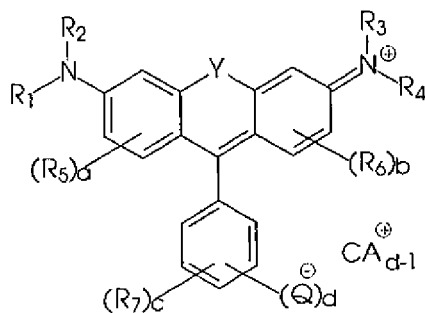
heteropoliácidos, também conhecidos como polioxometalatos, que são ácidos compreendendo grupos oxigênio de metal inorgânicos; estes materiais são discutidos em, por exemplo, "Polioxometalato Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines," M. T. Pope e outros, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 30, p. 34 (1991); exemplos de heteropoliácidos incluem ácidos fosfotungstênicos, incluindo (porém não limitados) àqueles de fórmula geral $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot XH_2O$ (onde X é variável, com valores comuns incluindo (porém não sendo limitado a) 12, 24 ou similar), ácidos silicotungstênicos, incluindo (porém não limitados a) aqueles da fórmula geral $H_4SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot XH_2O$ (onde X é variável, com valores comuns incluindo (porém não sendo limitado a) 12, 24, 26, ou similar), ácidos fosfomolibdênicos, incluindo (porém não limitados) àqueles de fórmula geral $12MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot XH_2O$ (onde X é variável, com valores comuns incluindo (porém não sendo limitado a) 12, 24, 26 ou similar) e outros, todos comercialmente disponíveis, bem como misturas destes;

e qualquer outra porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas

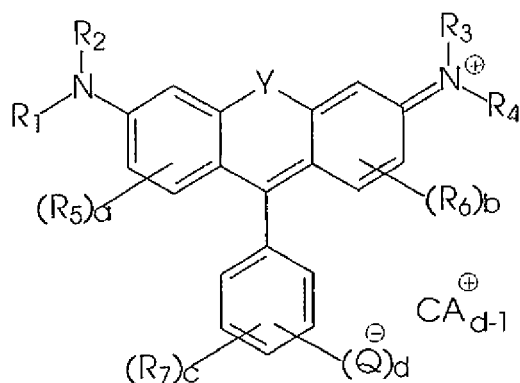


porções.

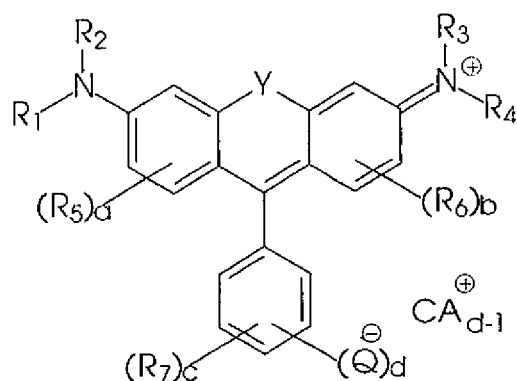
Por "capaz de formar um composto com pelo duas



- 5 porções de cromogênio" significa que a porção contendo metal ou cátion de metal pode reagir com dois ou mais



porções de cromogênio para formar um composto. Qualquer tipo de associação entre a

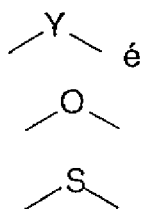


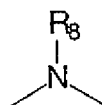
porção de cromogênio e a porção contendo metal ou cátion de metal para formar um composto é adequada, incluindo compostos iônicos, compostos covalentes, compostos de coordenação, e outros.

- onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 cada qual, independentemente dos outros,
- 5 é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila (incluindo grupos alquila linear, ramificada, saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo alquila), em várias modalidades com pelo menos 1, 2, 6, 8, ou 18 átomos de
- 10 carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iii) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo
- 15 arila), em várias modalidades com pelo menos 6, 10, ou 14 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iv) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser line-
- 20 ar, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo arilalquila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que

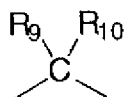
55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzila ou similares, ou (v) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo alquilarila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como tolila ou similares, onde R_1 e R_2 podem ser unidos entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem ser unidos entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro o qual é 0, 1, 2 ou 3, c é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, 3 ou 4, cada qual R_5 , R_6 e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila (incluindo grupos alquila linear, ramificada, saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo alquila), em uma modalidade com pelo menos 1 átomo de carbono, e em várias modalidades com pelo menos não mais do que 50, 30, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (ii) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo arila), em uma modalidade com pelo menos 6 átomos de carbono, e em várias modalidades com pelo menos não mais do que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iii) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício,

fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas, porção de alquila e porção de arila do grupo arilalquila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzila ou similares, ou (iv) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo alquilarila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como tolila ou similares, (v) um átomo de halogênio, tal como flúor, cloro, bromo, iodo, ou similares, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrila, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo piridínio ou piridina, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfônio ou fosfina, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 e R_7 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central,



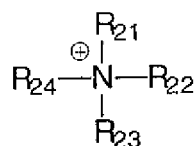


ou



- R_8 , R_9 e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de halogênio, (ii) um grupo alquila, (incluindo grupos alquila linear, ramificada, saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros, ou podem ou não podem estar presentes no grupo alquila), em várias modalidades com pelo menos 1, 2, 6, 8, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iii) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo arila), em outras modalidades com pelo menos 6, 10, ou 14 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iv) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas, porção de alquila e porção de arila do grupo arilalquila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzila ou similares, ou (v) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada

- ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo alquilarila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como
- 5 tolila ou similares, contanto que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ seja em várias modalidades pelo menos 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, ou 72, cada Q, independentemente dos outros, seja um grupo COOH ou um grupo SO₃H, cada Q, independentemente
- 10 dos outros, seja um grupo COO⁻ ou um grupo SO₃⁻, d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4 ou 5, A seja um ânion, com exemplos de ânions adequados incluindo (porém não sendo limitado a) Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, HSO₃⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, CH₃SO₃⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, SCN⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, SSO₃⁻, PF₆⁻, SbCl₆⁻, ou similares, bem como misturas destes, e CA
- 15 seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion associado com todos, menos um dos grupos Q⁻, com exemplos de cátions adequados incluindo (porém não sendo limitado a) cátions de metal alcalino, tais como Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, e Cs⁺, cátions de amina quaternária e amônio monomérico ou não monomérico, incluindo aqueles da fórmula geral



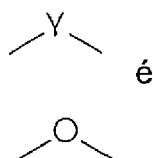
- 20 onde cada qual dentre R₂₁, R₂₂, R₂₃ e R₂₄, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (incluindo grupos alquila linear, ramificada, saturada, insaturada, cíclica, substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros, ou podem ou não podem estar presentes no grupo
- 25 alquila), em várias modalidades com pelo menos 1, 2, 6, 8, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iii) um grupo arila (incluindo grupos arila substituída e não-substituída, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre,

silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes no grupo arila), em várias modalidades com pelo menos 6, 10, ou 14 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iv) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas, porção de alquila e porção de arila do grupo arilalquila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como benzila ou similares, ou (v) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituída e não-substituída, onde a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e onde heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros ou podem ou não podem estar presentes em cada ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo alquilarila), em várias modalidades com pelo menos 7, 12, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais do que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, embora o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tal como tolila ou similares, onde um ou mais dentre R_{21} , R_{22} , R_{23} e R_{24} podem ser unidos entre si para formar um anel, e onde os substituintes nos grupos alquilarila, arilalquila, arila e alquila substituída podem ser (porém não limitados a) grupos hidróxi, átomos de halogênio, grupos amina, grupos imina, grupos amônio, grupos ciano, grupos piridina, grupos piridínio, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster, grupos amida, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos ácido sulfônico, grupos sulfeto, grupos sulfóxido, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos fosfato, grupos nitrila, grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitroso, grupos sulfona, grupos acila, grupo anidrido ácido, grupos azida, grupos azo, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos

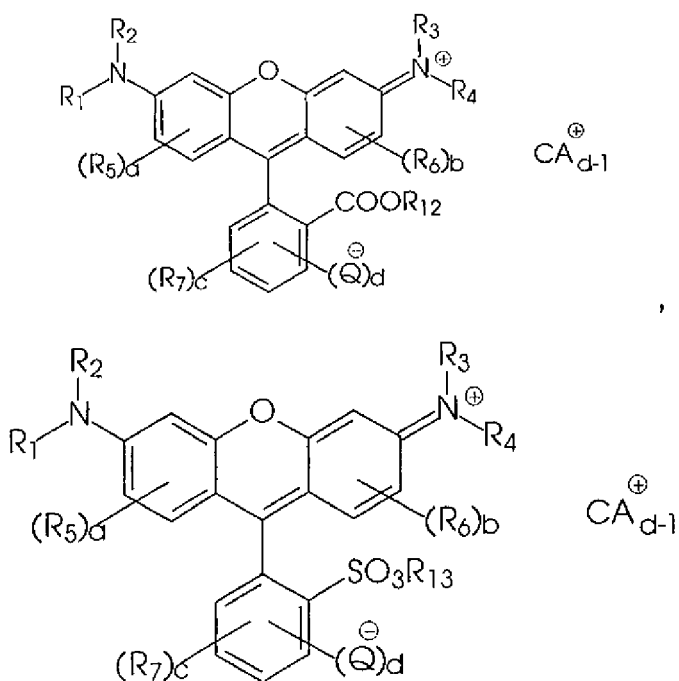
- isotiocianato, grupos carboxilato, grupos ácido carboxílico, grupos uretano, grupos uréia, misturas destes, e outros, onde dois ou mais substituintes podem ser unidos entre si para formar um anel, cátions oligoméricos e poliméricos, tais como oligômeros ou polímeros catiônicos, e outros, bem como
- 5 misturas destes.

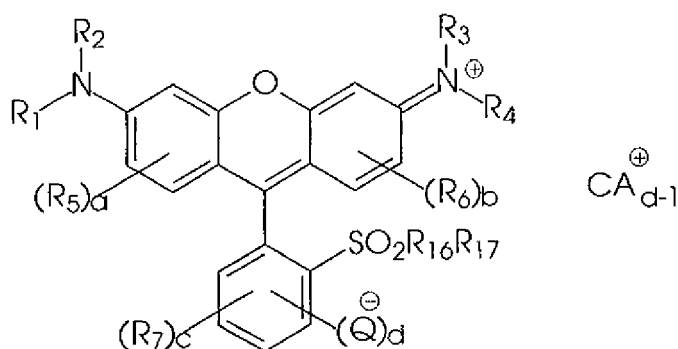
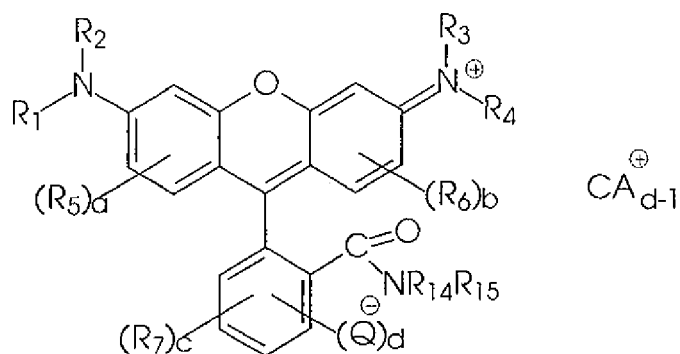
Em várias modalidades, o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4$ é pelo menos 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, ou 72.

Em situações onde:

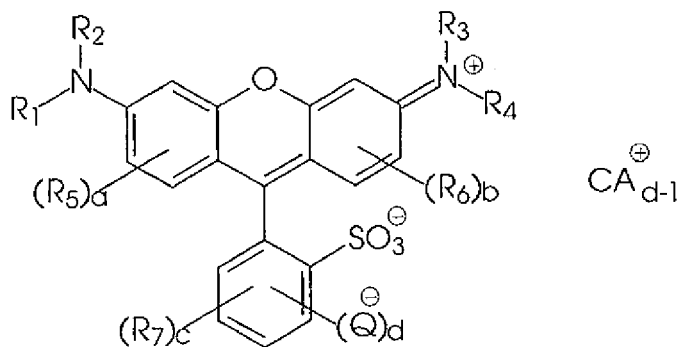


- 10 e ou (i) um dos grupos R_7 está na posição orto e é ou um éster baseado em um ácido carboxílico, um éster baseado em um ácido sulfônico, uma amida baseada em um ácido carboxílico, ou uma amida baseada em um ácido sulfônico, ou (ii) um dos grupos Q^- é um sal de sulfonato, isto é, quando o cromogênio é da fórmula





ou

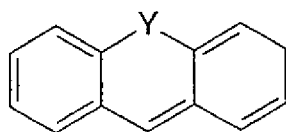


- em que R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , e R_{17} cada um, independentemente do outro, é
- (i) um grupo alquila (incluindo grupos alquila linear, ramificadas, saturadas, insaturadas, cíclicas, substituídas, e não-substituídas, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e similares podem ou não estar presentes no grupo alquila), em uma modalidade com
- 5 pelo menos 1 átomo de carbono, e em várias modalidades com não mais que 50, 30, ou 18 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (ii) um grupo arila (incluindo grupos arila substituídos e não-substituídos, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e similares podem ou não estar
- 10

presentes no grupo arila), em uma modalidade com pelo menos 6 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, (iii) um grupo arilalquila (incluindo grupos arilalquila substituídos e não-substituídos, em que a porção de alquila do grupo arilalquila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e similares podem ou não estar presentes em qualquer ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo arilalquila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tais como benzila ou similares, ou (iv) um grupo alquilarila (incluindo grupos alquilarila substituídos e não-substituídos, em que a porção de alquila do grupo alquilarila pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e similares podem ou não estar presentes em qualquer ou ambas porção de alquila e porção de arila do grupo alquilarila), em uma modalidade com pelo menos 7 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 55, 30, ou 18 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora destas faixas, tais como tolila ou similares, em que os substituintes nos grupos alquila, arila, arilalquila, e alquilarila substituídos podem ser (mas não estão limitados a) grupos hidróxi, átomos de halogênio, grupos amina, grupos imina, grupos amônio, grupos ciano, grupos piridina, grupos piridínio, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster, grupos amida, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos ácido sulfônico, grupos sulfeto, grupos sulfoxido, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos fosfato, grupos nitrila, grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitrosos, grupos sulfona, grupos acila, grupos anidrido de ácido, grupos azida, grupos azo, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos isotiocianato, grupos carboxilato, grupos ácido carboxílico, grupos uretano, grupos uréia, misturas destes, e outros mais, em que dois ou mais substituintes podem ser ligados

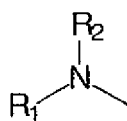
- entre si para formar um anel, em uma modalidade específica, (I) ou (a) c é um número inteiro que é 0, 1, 2, ou 3, ou (b) d é um número inteiro que é 1, 2, 3, ou 4, e (II) ou (a) três de R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 são átomos de hidrogênio; (b) somente um de R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 é um átomo de hidrogênio; (c) R_1 e R_2 são ambos átomos de hidrogênio; (d) R_3 e R_4 são ambos átomos de hidrogênio; ou (e) R_1 e R_3 são ambos átomos de hidrogênio e R_2 e R_4 são cada um, independentemente do outro, ou grupos alquila ou grupos arilalquila.

Uma vez que heteroátomos podem ser incluídos nos grupos alquila, arila, arilalquila e alquilarila, e uma vez que os grupos podem ser substituídos, deve ser entendido que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 e R_{10} podem da mesma forma ser grupos tais como grupos alcóxi, polialquilenoóxi, arilóxi, poliarilenoóxi, arilalquilóxi, poliarilalquilenoóxi, alquilarilóxi ou polialquilarilenoóxi, contanto que o átomo de oxigênio em um tal grupo não seja diretamente ligado a um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre na

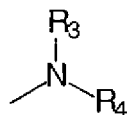


- 15 estrutura central.

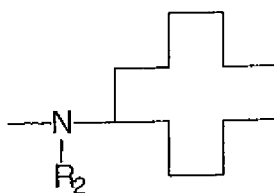
Exemplos de situações onde um dos grupos R_{1-4} é uma cicloalquila é quando



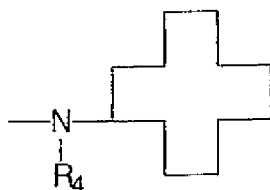
ou



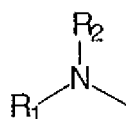
é



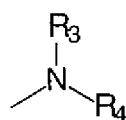
e



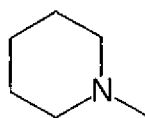
Exemplos de situações onde os grupos R_{1-4} são unidos entre si para formar um anel são quando



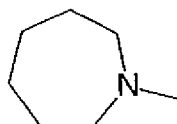
ou



é

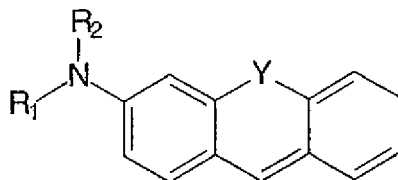


e

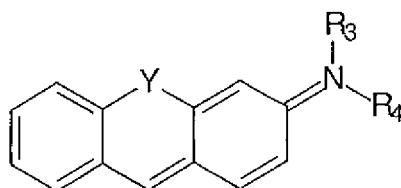


5

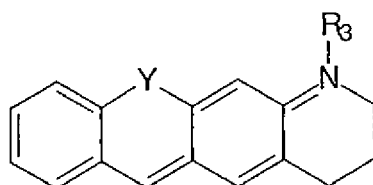
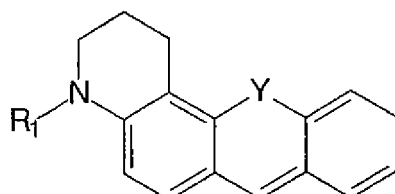
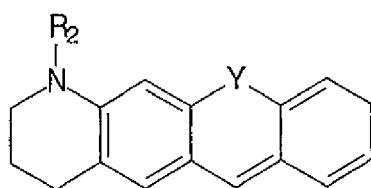
Exemplos de situações onde um dos grupos R_{1-4} é unido a um anel de fenila na estrutura central é quando



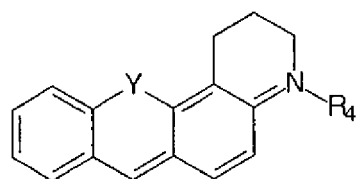
ou



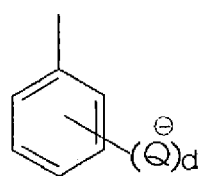
é



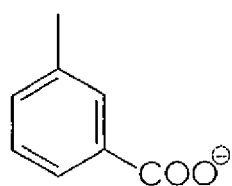
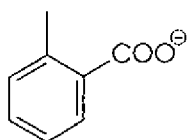
e



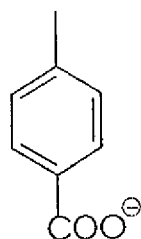
Os compostos da presente invenção incluem aqueles em que o cromogênio é um ácido monocarboxílico ou um monocarboxilato em que



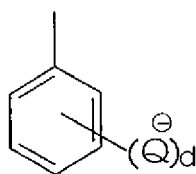
pode ser



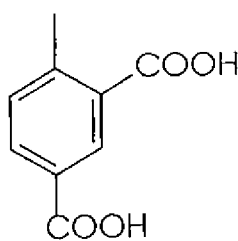
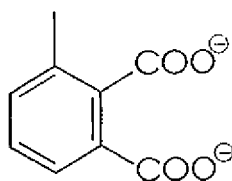
e



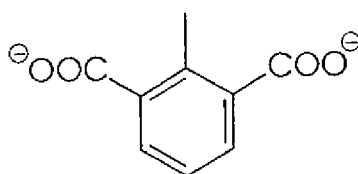
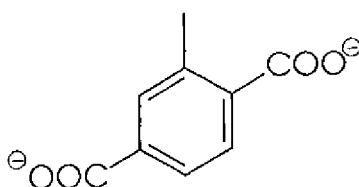
um ácido dicarboxílico ou um dicarboxilato, em que

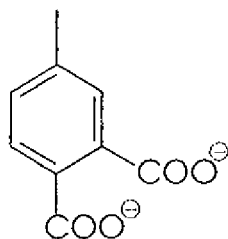


pode ser

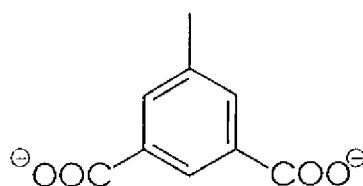


e

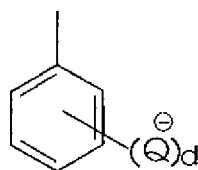




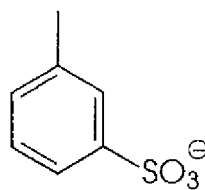
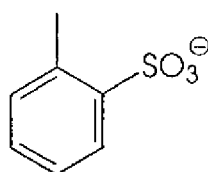
e



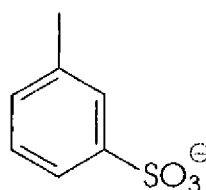
ácidos tricarboxílicos e tricarboxilatos, ácidos tetracarboxílicos e tetracarboxilatos, ácidos pentacarboxílicos e pentacarboxilatos, ácidos monossulfônicos e monossulfonatos, em que



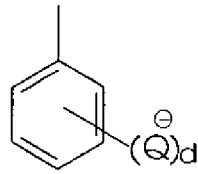
5 pode ser



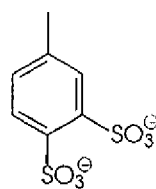
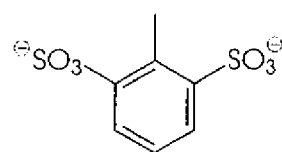
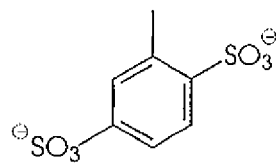
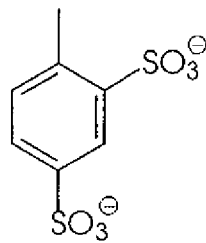
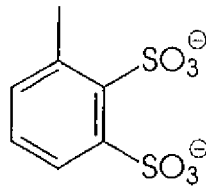
e



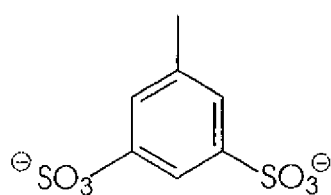
ácidos dissulfônicos e dissulfonatos, em que



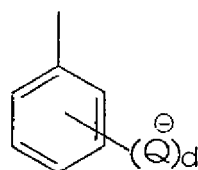
pode ser



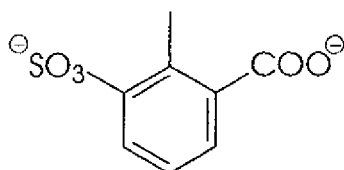
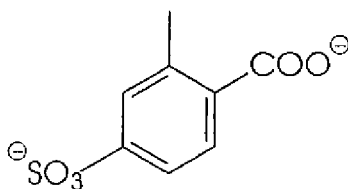
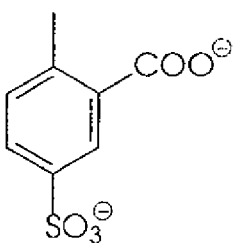
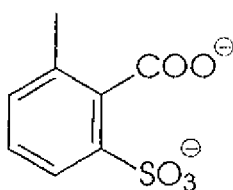
e

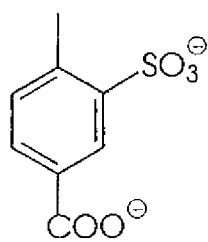
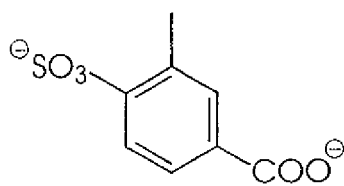
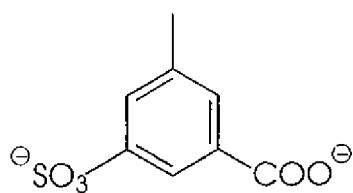
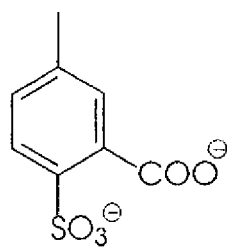
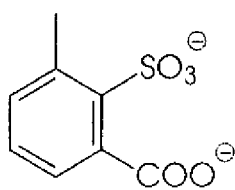


ácidos trissulfônicos e trissulfonatos, ácidos tetrassulfônicos e tetrassulfonatos, ácidos pentassulfônicos e pentassulfonatos, monossulfonatos de monocarboxilato e ácidos monossulfônicos de ácido monocarboxílico, em que

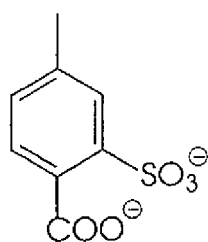


pode ser



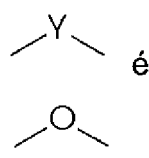


e

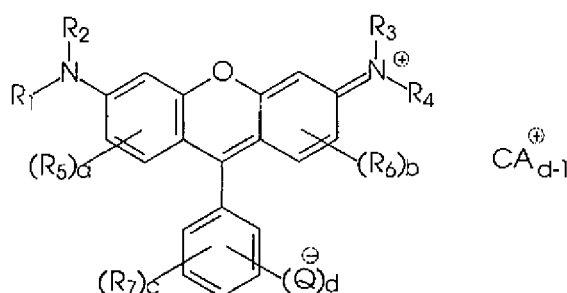


dissulfonatos de monocarboxilato e ácidos dissulfônicos de ácido monocarboxílico, trissulfonatos de monocarboxilato e ácidos trissulfônicos de ácido monocarboxílico, tetrassulfonatos de monocarboxilato e ácidos tetrassulfônicos de ácido monocarboxílico, monossulfonatos de dicarboxilato e ácidos monossulfônicos de ácido dicarboxílico, dissulfonatos de dicarboxilato e ácidos dissulfônicos de ácido dicarboxílico, trissulfonatos de dicarboxilato e ácidos trissulfônicos de ácido dicarboxílico, monossulfonatos de tricarboxilato e ácidos monossulfônicos de ácido tricarboxílico, dissulfonatos de tricarboxilato e ácidos dissulfônicos de ácido tricarboxílico, monossulfonatos de tetracarboxilato e ácidos monossulfônicos de ácido tetracarboxílico, e outros mais. Além disso, é possível para um composto de acordo com a presente invenção ter juntos um ou mais grupos ácido (isto é, COOH ou SO₃H) e um ou mais grupos sal aniônicos (isto é, COO⁻ ou SO₃⁻) presentes na molécula.

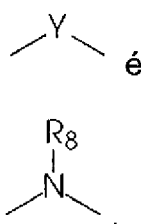
Os compostos colorantes de acordo com a presente invenção incluem rodaminas, em que



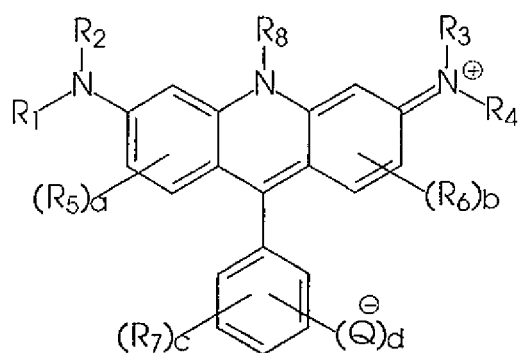
em que o cromogênio é da fórmula geral



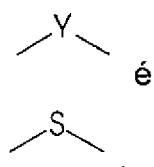
acridinas, em que



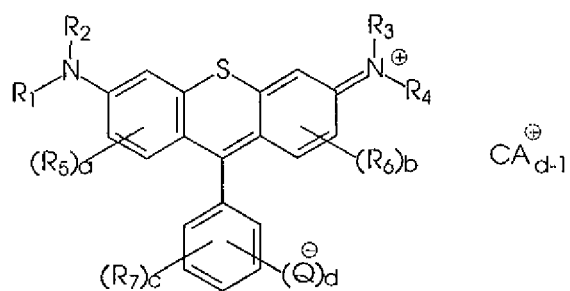
em que o cromogênio é da fórmula geral



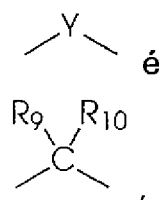
sulforrodaminas, em que



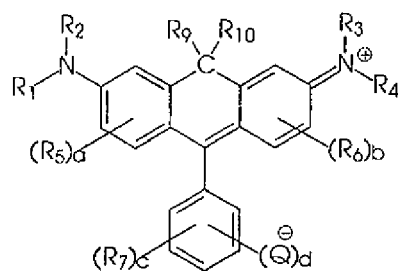
em que o cromogênio é da fórmula geral



antracenas, em que



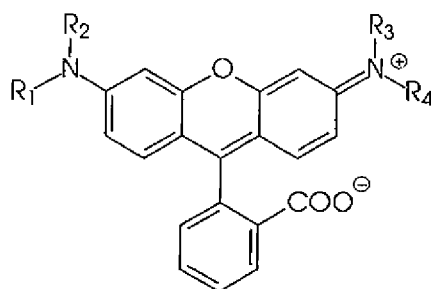
em que o cromogênio é da fórmula geral



Em uma modalidade específica, o ânion A pode ser um diânion orgânico da fórmula $A_1-R_{11}-A_2$ em que A_1 e A_2 cada um, independentemente do outro, são grupos aniônicos, tais como carboxilato, sulfonato, ou similares, e em que R_{11} é (i) um grupo alquileno (incluindo grupos alquileno lineares, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos, substituídos e não-substituídos, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros mais podem ou não estar presentes no grupo alquileno), em várias modalidades com pelo menos 1, 2, 6, 8, ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 55, 30 ou 20 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora dessas faixas, (ii) um grupo arileno (incluindo grupos arileno substituídos e não-substituídos, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros mais podem ou não estar presentes no grupo arileno), em várias modalidades com pelo menos 6, 10 ou 14 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 26, 22, ou 18 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora dessas faixas, (iii) um grupo arilalquileno (incluindo grupos arilalquileno substituídos e não-substituídos, em que a porção de alquila do grupo arilalquileno pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros mais podem ou não estar presentes em qualquer ou ambas porção de alquila e a porção de arila do grupo arilalquileno), em várias modalidades com pelo menos 7, 12 ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com não mais que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora dessas faixas, tal como benzila e outros mais, ou (iv) um grupo alquilarileno (incluindo grupos alquilarileno substituídos e não-substituídos, em que a porção de alquila do grupo alquilarileno pode ser linear, ramificada, saturada, insaturada, e/ou cíclica, e em que heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, fósforo, e outros mais podem ou não estar presentes em qualquer ou ambas porção de alquila e a porção de arila do grupo alquilarileno), em várias modalidades com pelo menos 7, 12 ou 18 átomos de carbono, e em várias modalidades com

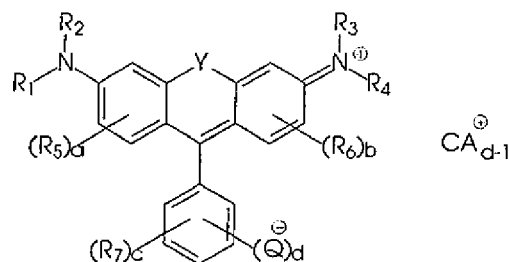
- não mais que 55, 30, ou 20 átomos de carbono, ainda que o número de átomos de carbono possa estar fora dessas faixas, tal como tolila ou similares, e em que os substituintes nos grupos alquilenos, arílenos, arilalquílenos, e alquilarílenos substituídos podem ser (mas não estão limitados a) grupos
- 5 hidróxi, átomos de halogênio, grupos amina, grupos imina, grupos amônio, grupos ciano, grupos piridina, grupos piridínio, grupos éter, grupos aldeído, grupos cetona, grupos éster, grupos amida, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos sulfato, grupos sulfonato, grupos ácido sulfônico, grupos sulfeto, grupos sulfóxido, grupos fosfina, grupos fosfônio, grupos fosfato, grupos nitrila,
- 10 grupos mercapto, grupos nitro, grupos nitrosos, grupos sulfona, grupos acila, grupos anidrido ácido, grupos azida, grupos azo, grupos cianato, grupos isocianato, grupos tiocianato, grupos isotiocianato, grupos carboxilato, grupos ácido carboxílico, grupos uretano, grupos uréia, misturas destes, e similares, em que dois ou mais substituintes podem ser ligados entre si para formar um anel. Os
- 15 exemplos de diânions orgânicos adequados incluem dissulfonatos de naftaleno substituídos e não-substituídos, dissulfonatos de benzeno substituídos e não-substituídos, e similares, assim como misturas destes.

Em uma modalidade específica, o cromogênio para os compostos de acordo com a presente invenção é da fórmula



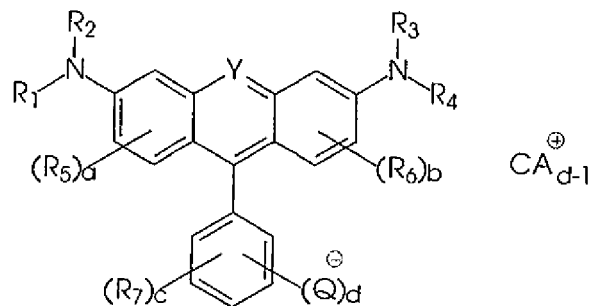
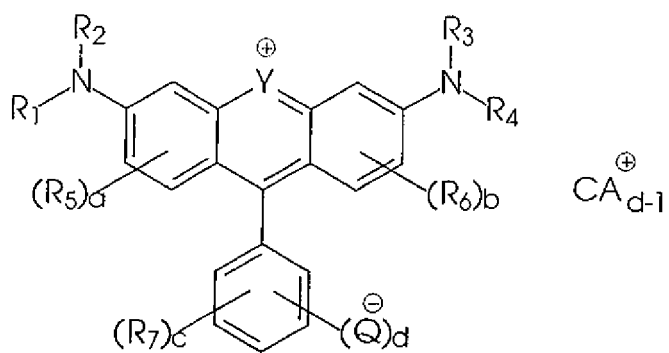
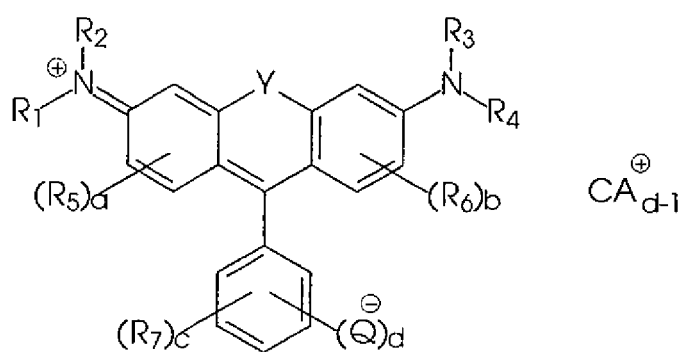
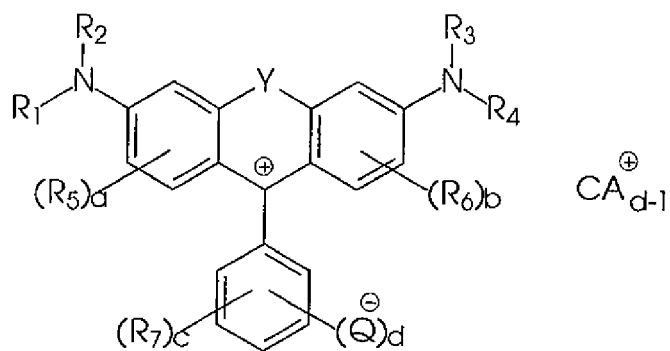
20

Deve ser entendido que em cromogênios da fórmula



a carga positiva está deslocada, e que outras estruturas tautoméricas po-

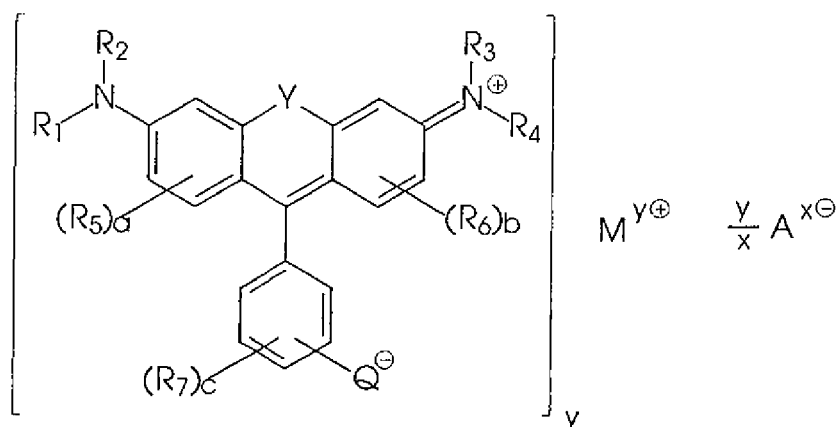
dem ser estabelecidas, incluindo (mas não limitadas a)



e outros mais. Deve ser entendido que todas as formas tautoméricas possí-

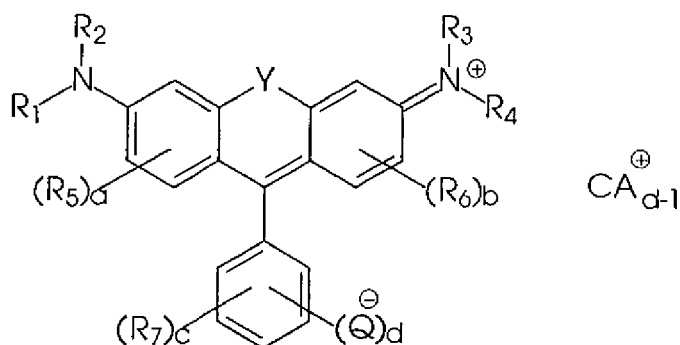
veis destes colorantes estão incluídas dentro das fórmulas acima.

Em uma modalidade específica, os compostos da presente invenção são da fórmula geral



- em que M é um cátion de metal, y é um número inteiro representando a carga do cátion de metal e é pelo menos 2, A é um ânion, e x é um número inteiro representando a carga do ânion.

Os compostos colorante da presente invenção podem ser preparados por qualquer procedimento eficaz ou desejado. A preparação do cromogênio será discutida primeiro. Por "cromogênio" é pretendido o



- componente do composto de metal que é mais tarde reagido com a porção contendo metal ou cátion de metal para formar o colorante da presente invenção.

- Por exemplo, uma dialofluoresceína, tal como diclorofluoresceína ou similar, pode ser misturada com uma ou mais aminas apresentando os grupos R¹, R², R³ e R⁴ desejados na mesma, um aleto de zinco opcional tal como cloreto de zinco ou similar e uma base não-nucleofílica opcional, tal como óxido de cálcio, óxido de zinco, ou similar ou puros ou, opcionalmente,

na presença de um solvente.

A amina e a dialofluoresceína estão presentes em quaisquer quantidades relativas eficazes ou desejadas, em várias modalidades pelo menos 0,9, 0,95, ou 1 mol de base para cada mol de dialofluoresceína, e em
5 várias modalidades não mais que 20, 10 ou 2 moles de base para cada mol de dialofluoresceína, ainda que as quantidades relativas possam estar fora destas faixas.

Diclorofluoresceína está comercialmente disponível por, por exemplo, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI. Dialofluoresceínas podem
10 também ser preparadas pela reação de fluoresceína com PX_5 em que X é flúor, cloro, bromo, ou iodo, ou com um toluenossulfonilhaleto, tal como toluenossulfonilcloreto ou similar.

Quando um haleto de zinco opcional é usado, a dialofluoresceína e o haleto de zinco estão presentes em quaisquer quantidades relativas
15 eficazes ou desejadas, em várias modalidades pelo menos 2, 2,5, ou 3 moles de haleto de zinco para cada mol de dialofluoresceína, e em várias modalidades não mais que 5, 4,5 ou 4 moles de haleto de zinco para cada mol de dialofluoresceína, ainda que as quantidades relativas possam estar fora destas faixas.

Quando uma base opcional é usada, a base está presente em qualquer quantidade eficaz ou desejada, em várias modalidades pelo menos 2, 2,5, ou 3 equivalentes de base para cada mol de dialofluoresceína, e em
20 várias modalidades não mais que 10, 5 ou 3,2 equivalentes de base para cada mol de dialofluoresceína, ainda que as quantidades relativas possam estar fora destas faixas.
25

Se desejado, a reação pode ser executada pura, na ausência de um solvente. Além disso, se desejado, a reação pode ser executada na presença de um solvente opcional. Os exemplos de solventes adequados incluem tetrametileno sulfona (sulfolano), N-metil pirrolidona, dimetil formamida, sulfóxido de dimetila, octanol, ou similar, assim como misturas destes.
30 Quando presente, o solvente opcional está presente em qualquer quantidade eficaz ou desejada, em várias modalidades pelo menos 1 litro para cada

0,1, 0,3, ou 0,35 mol de dialofluoresceína, e em várias modalidades não mais que 1 litro para cada 2, 1,5 ou 1 mol de dialofluoresceína, ainda que as quantidades relativas possam estar fora destas faixas.

A mistura de dialofluoresceína, amina, haleto de zinco opcional,
5 base opcional, e solvente opcional é então aquecida para qualquer temperatura eficaz, em várias modalidades pelo menos 62°C, 150°C, ou 190°C, e em várias modalidades não mais que 280°C, 220°C, ou 200°C, ainda que a temperatura possa estar fora destas faixas.

A mistura de dialofluoresceína, amina, haleto de zinco opcional,
10 base opcional, e solvente opcional é então aquecida durante qualquer período eficaz de tempo, em várias modalidades pelo menos 5 minutos, 2 horas, ou 3 horas, e em várias modalidades não mais que 4 dias, 60 horas, ou 40 horas, ainda que o tempo possa estar fora destas faixas.

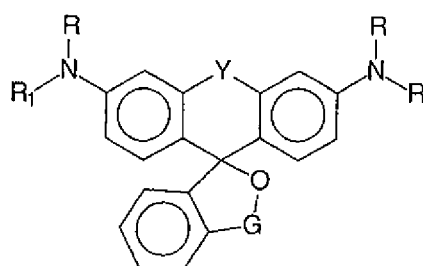
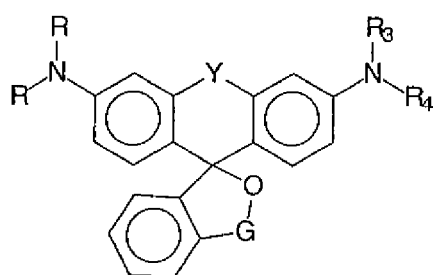
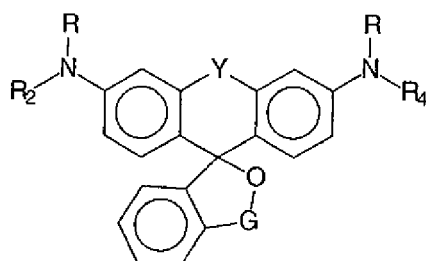
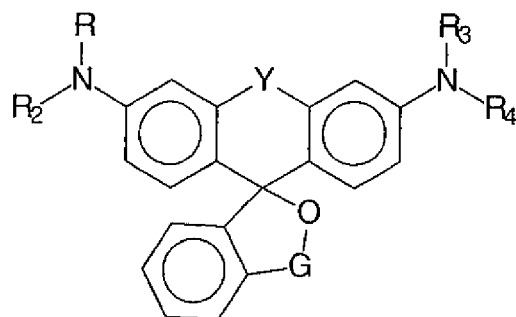
Se desejado, o produto resultante pode ser purificado despejando-se a mistura de reação em um solvente não miscível em água e não solúvel em água orgânico no qual o produto é solúvel ou miscível e no qual subprodutos de sal indesejáveis não são solúveis, tal como metil isobutil cetona, tolueno, hexano, heptano, ou similares, seguido por misturação do solvente contendo o produto com água em um funil separador e separando-se as fases orgânicas e aquosas.
15 20

O produto bruto pode então, se desejado, ser também purificado lavando-o com EDTA aquoso para remover sais de metal, seguido por lavagem com água. Se desejado, uma titulação ou outra técnica instrumental, tal como AA (absorção atômica) ou ICP (plasma indutivamente acoplado) pode ser desempenhada para determinar se os sais de metal foram completamente removidos. O produto purificado pode ser isolado por destilação de quaisquer solventes.
25

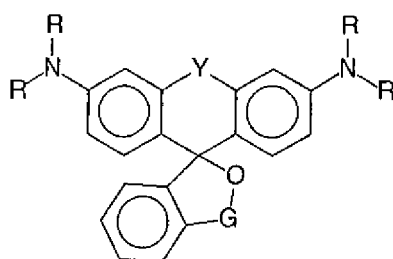
Vários substituintes podem ser colocados nos anéis dos colorantes da presente invenção por qualquer método eficaz ou desejado, tal como, por exemplo, os métodos descritos na Patente U.S. 5.847.162 e Patente U.S. 1.991.482.
30

Números adicionais de átomos de carbono podem ser colocados

na estrutura central, por exemplo, selecionando aminas de cadeia longa como reagentes. Os exemplos de tais compostos incluem (mas não são limitados a) àqueles das fórmulas

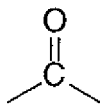


e

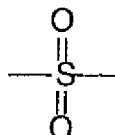


5 em que Y, R₁, R₂, R₃, e R₄, têm as mesmas definições como dadas aqui

acima, G é ou

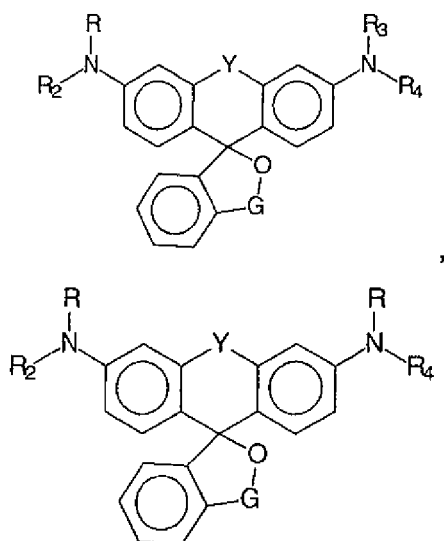


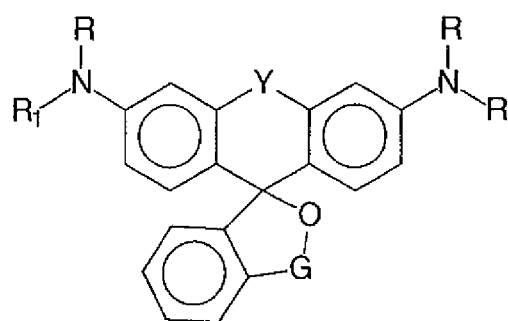
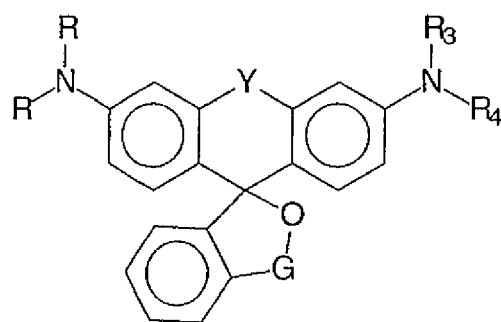
ou



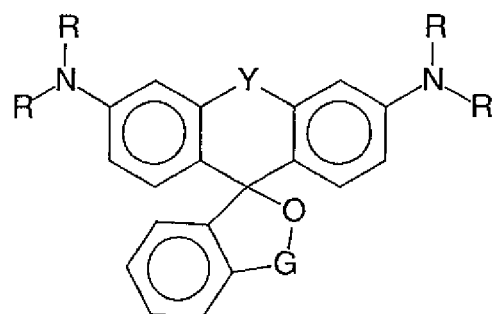
- e (1) R é um grupo alquila linear da fórmula $-C_nH_{2n+1}$ em que n é pelo menos 12, (2) R é um grupo alquila ramificado da fórmula $-C_nH_{2n+1}$ em que n é pelo menos 12, (3) R é um grupo éter da fórmula $-(CH_2)_3-O-C_nH_{2n+1}$ em que n é pelo menos 11, e similares, assim como suas formas de anel aberto, ou protonadas, ou de base livre e suas formas híbridas.

Números adicionais de átomos de carbono podem ser colocados na estrutura central, por exemplo, primeiramente preparando-se os álcoois correspondentes e então reagindo estes álcoois com, por exemplo, ácidos de número de carbono elevado para preparar ésteres, isocianatos de número de carbono elevado para preparar uretanos, ou similares, ou primeiramente preparando-se as aminas correspondentes e então reagindo estas aminas com, por exemplo, isocianatos de número de carbono elevado para preparar uréias. Os exemplos de tais compostos incluem (mas não são limitados a) àqueles das fórmulas

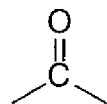




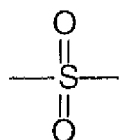
e



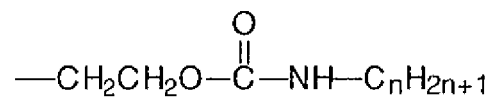
em que Y, R₁, R₂, R₃, e R₄, têm as mesmas definições como dadas aqui acima, G é ou



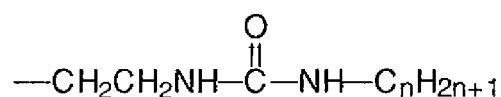
ou



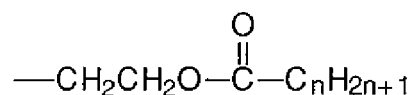
5 e (1) R é um grupo da fórmula



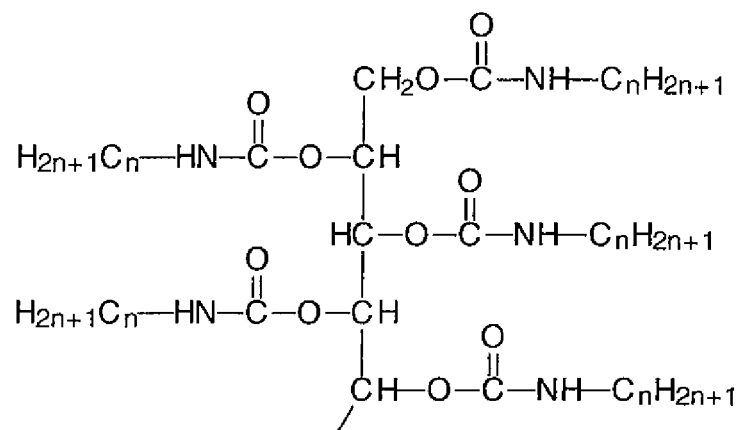
em que n é pelo menos 12, (2) R é um grupo da fórmula



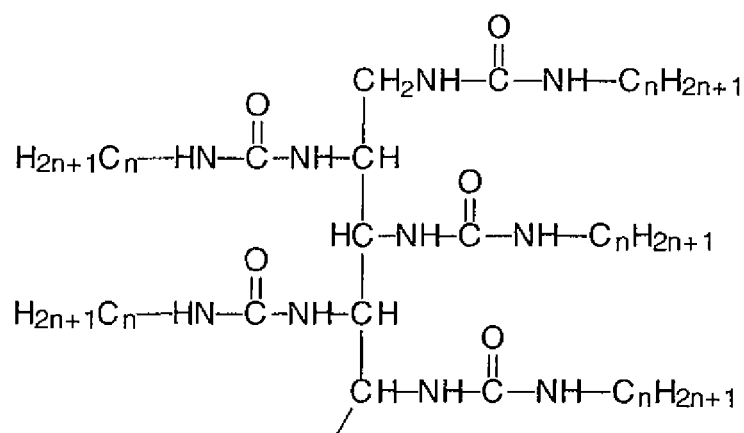
em que n é pelo menos 12, (3) R é um grupo da fórmula



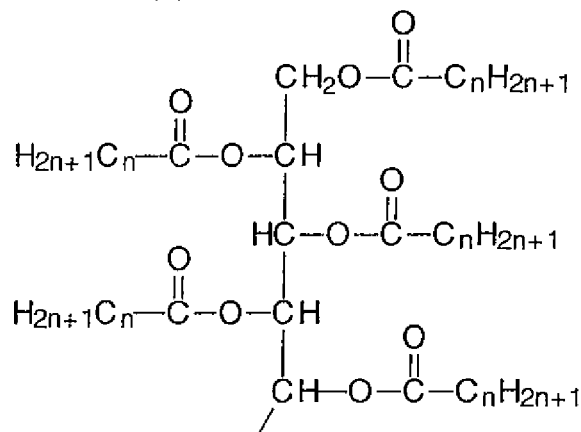
em que n é pelo menos 12, (4) R é um grupo da fórmula



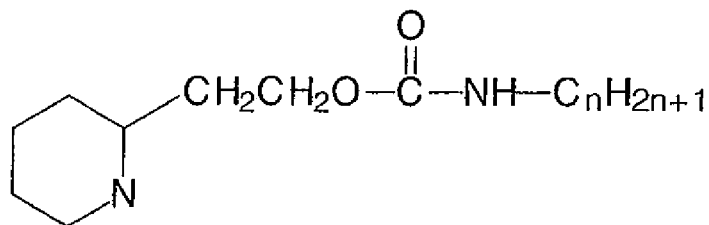
em que n é pelo menos 12, (5) R é um grupo da fórmula



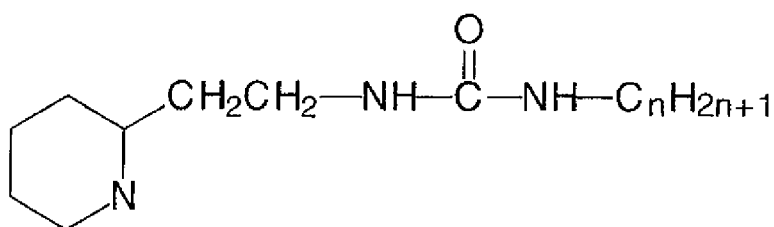
em que n é pelo menos 12, (6) R é um grupo da fórmula



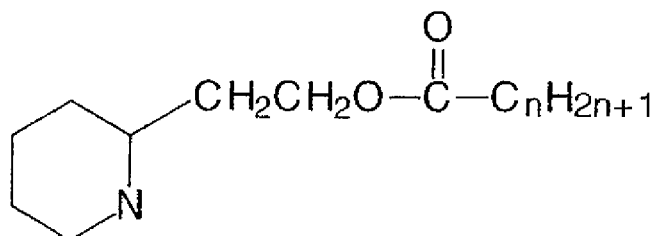
em que n é pelo menos 12, (7) dois grupos R no mesmo átomo de nitrogênio formam um grupo, com o átomo de nitrogênio, da fórmula



em que n é pelo menos 12, (8) dois grupos R no mesmo átomo de nitrogênio formam um grupo, com o átomo de nitrogênio, da fórmula



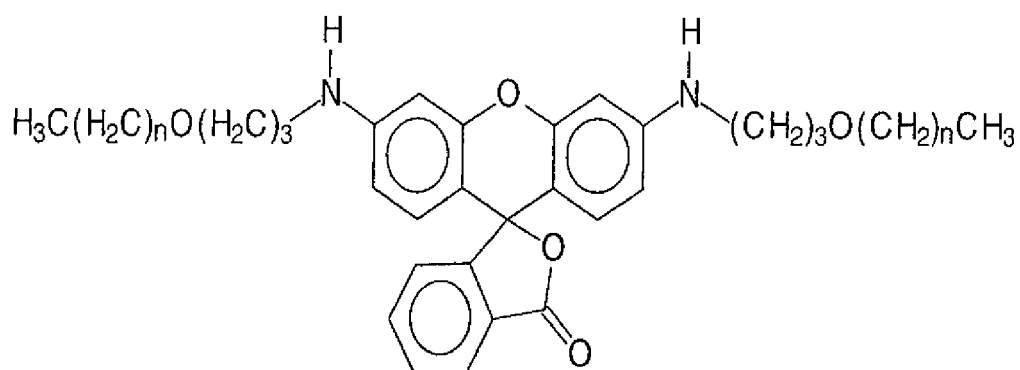
- 5 em que n é pelo menos 12, (9) dois grupos R no mesmo átomo de nitrogênio formam um grupo, com o átomo de nitrogênio, da fórmula

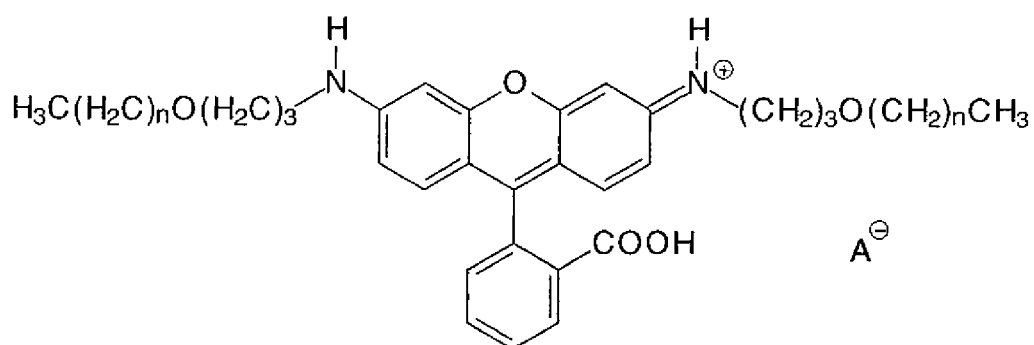


em que n é pelo menos 12, e similares, assim como suas formas de anel aberto, ou protonadas, ou de base livre e suas formas híbridas.

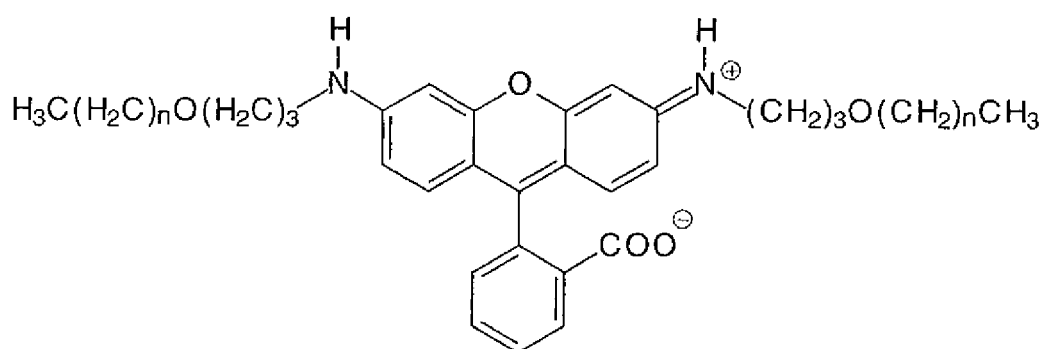
Alguns exemplos específicos de tais compostos incluem (a)

- 10 aqueles das fórmulas

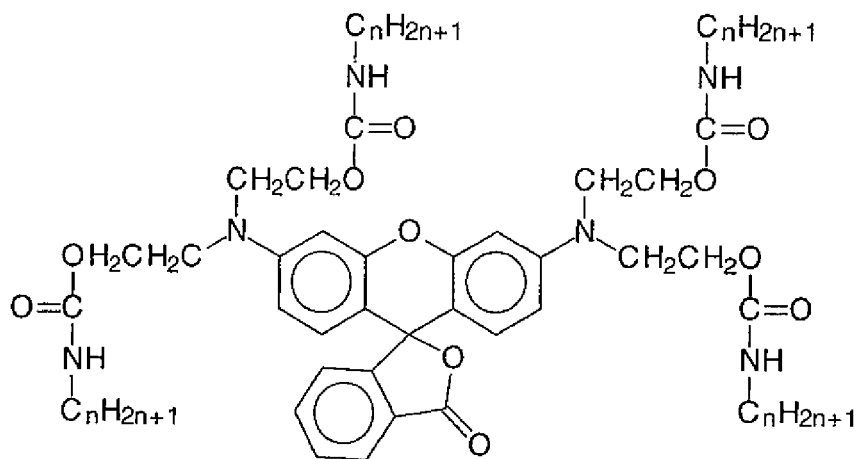


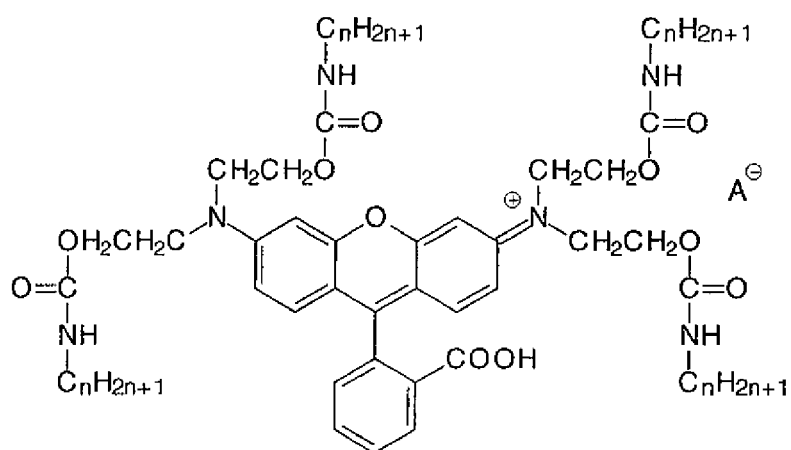


e

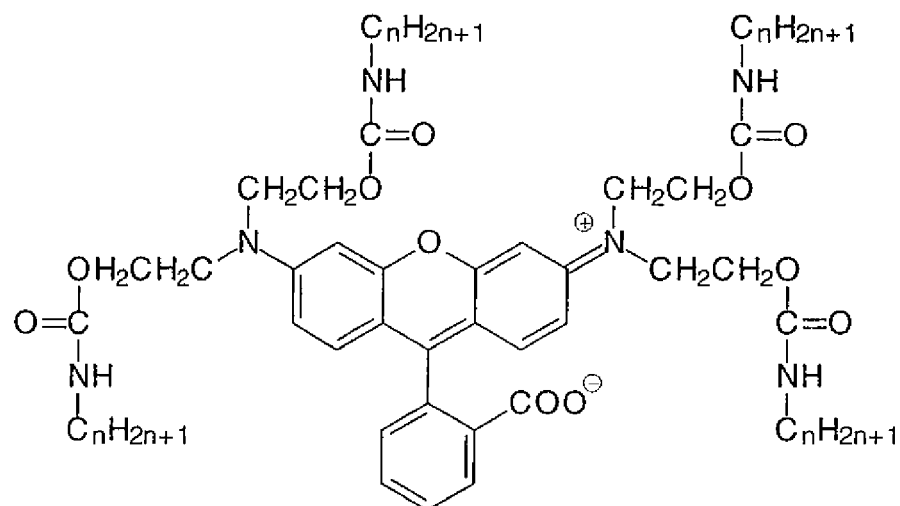


em que n é pelo menos 11, (b) aqueles das fórmulas

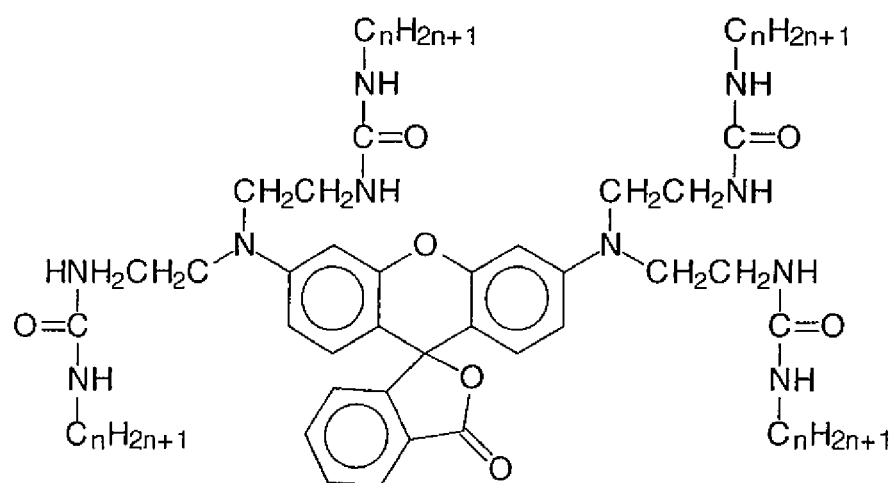


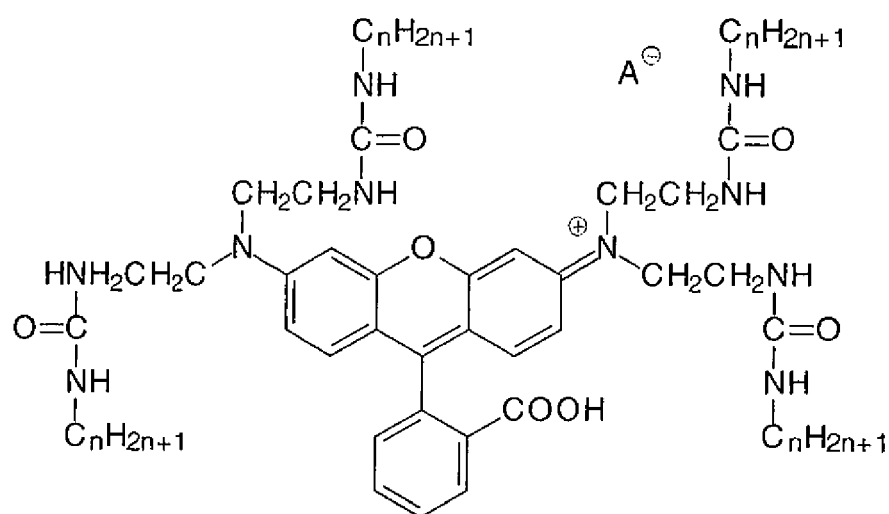


e

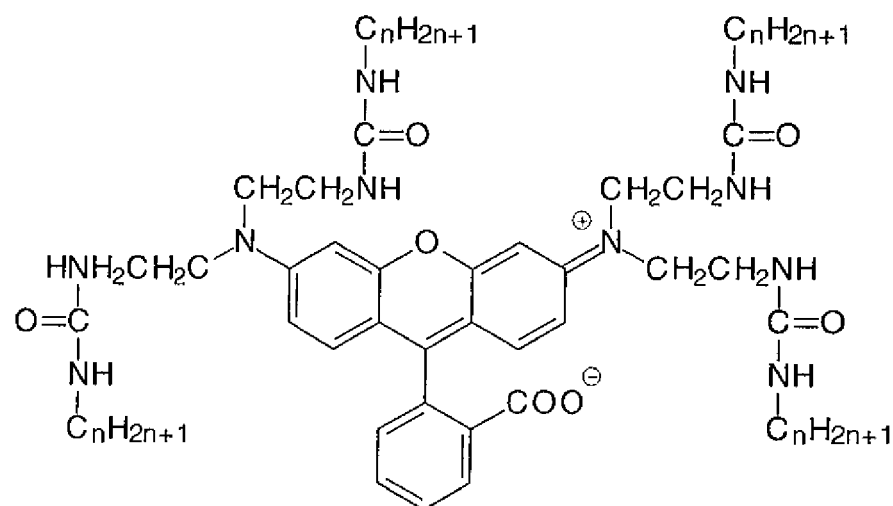


em que n é pelo menos 12, (c) aqueles das fórmulas

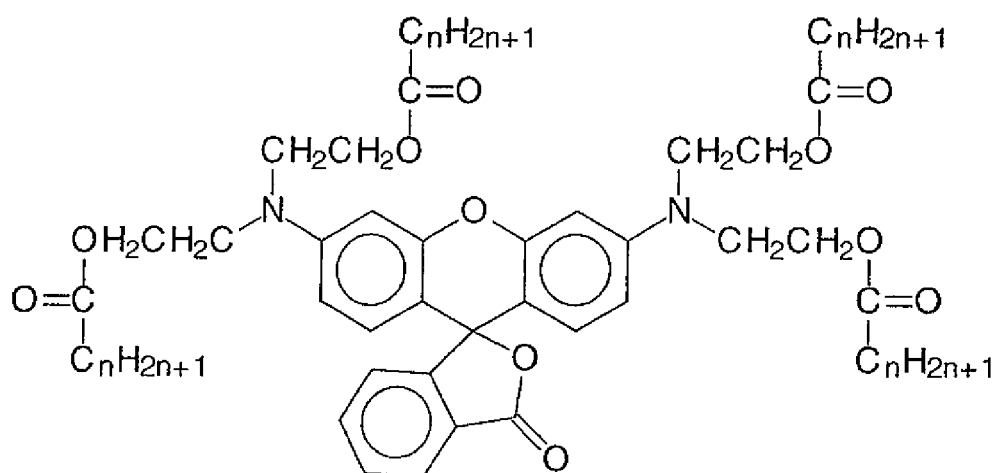


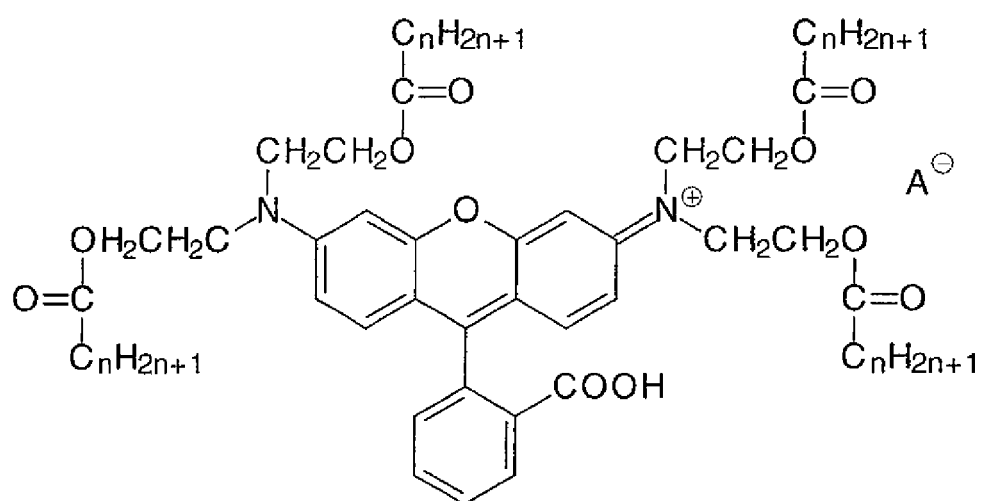


e

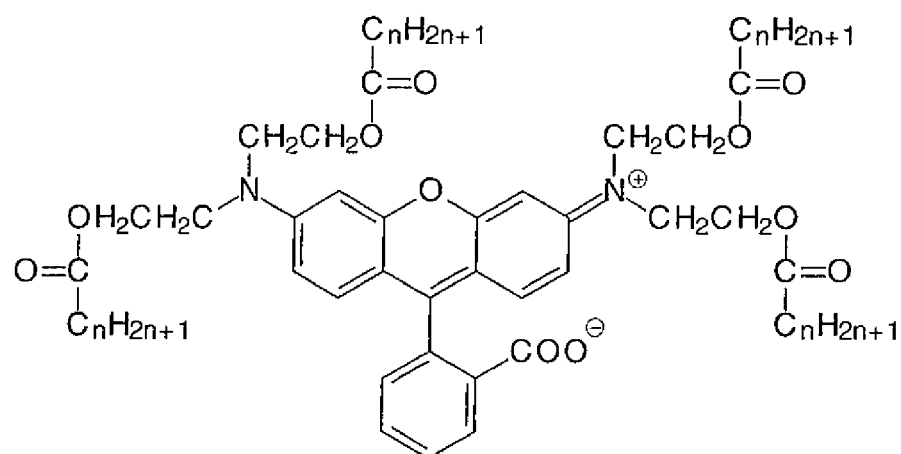


em que n é pelo menos 12, (d) aqueles das fórmulas

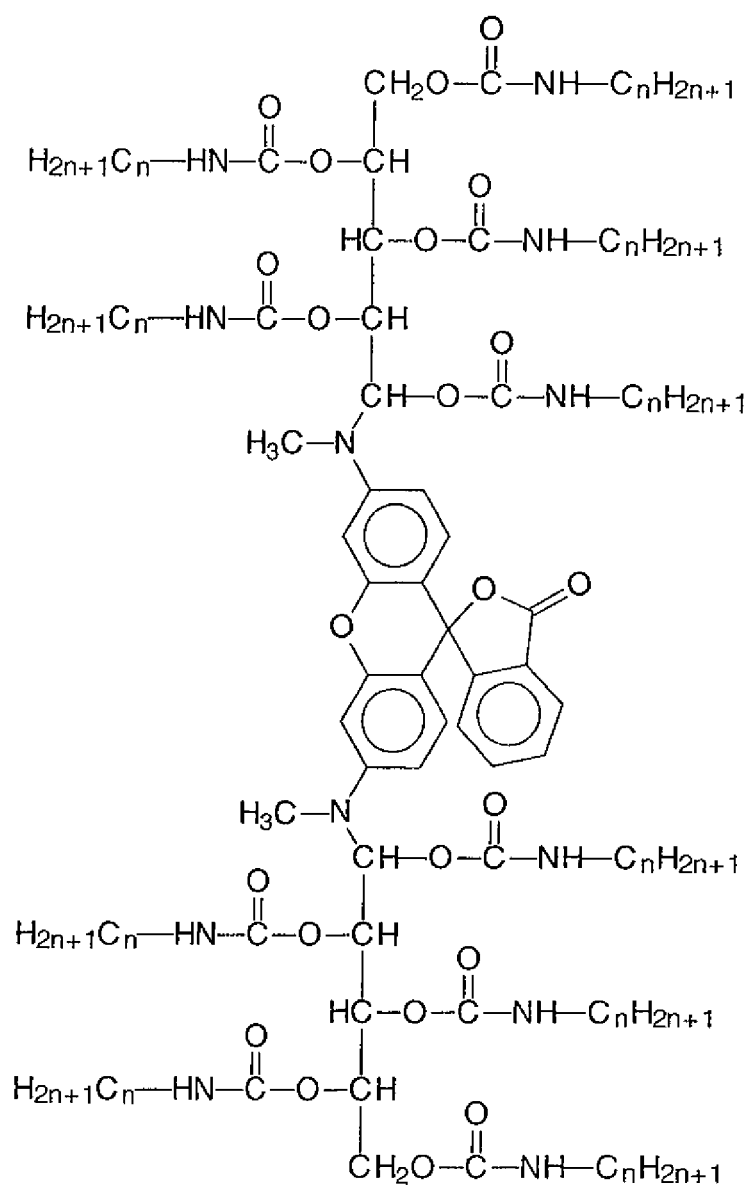


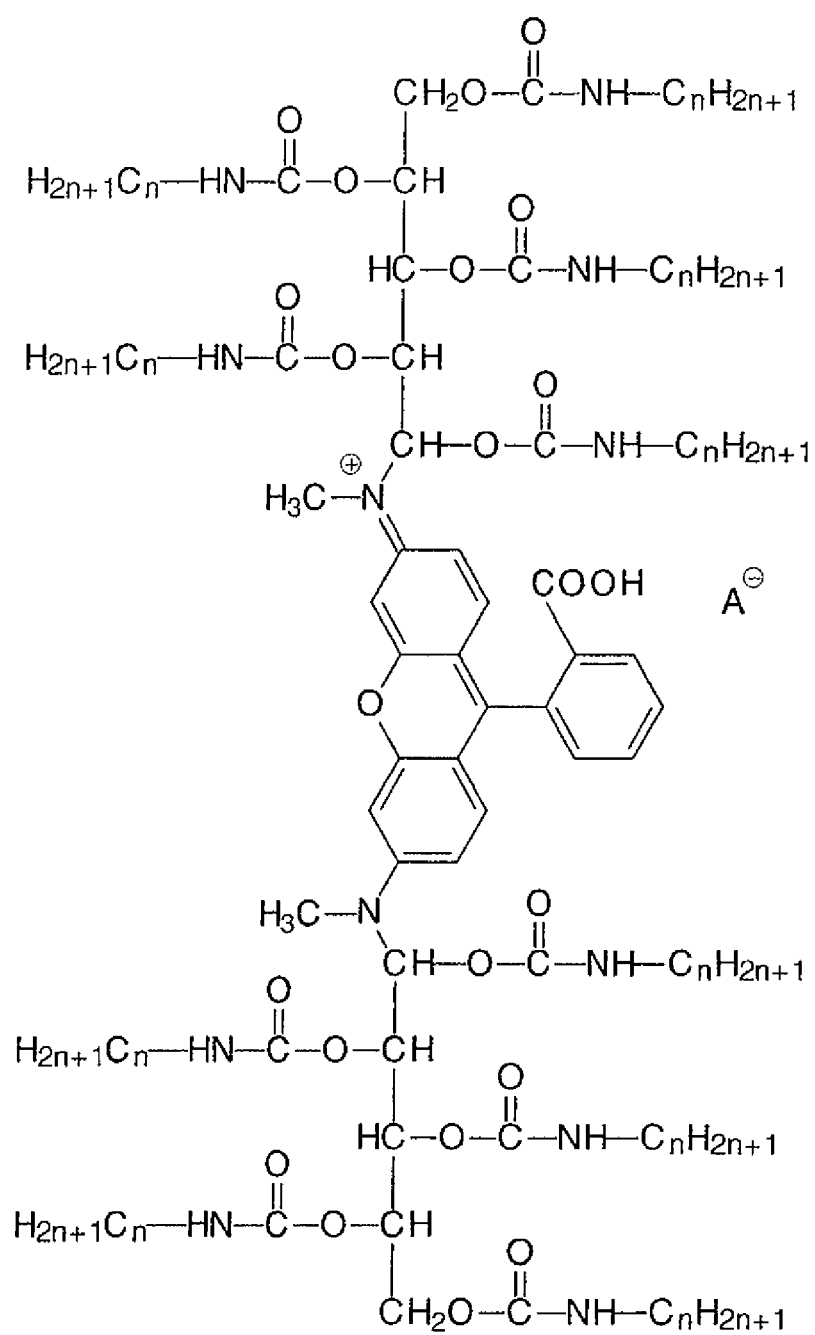


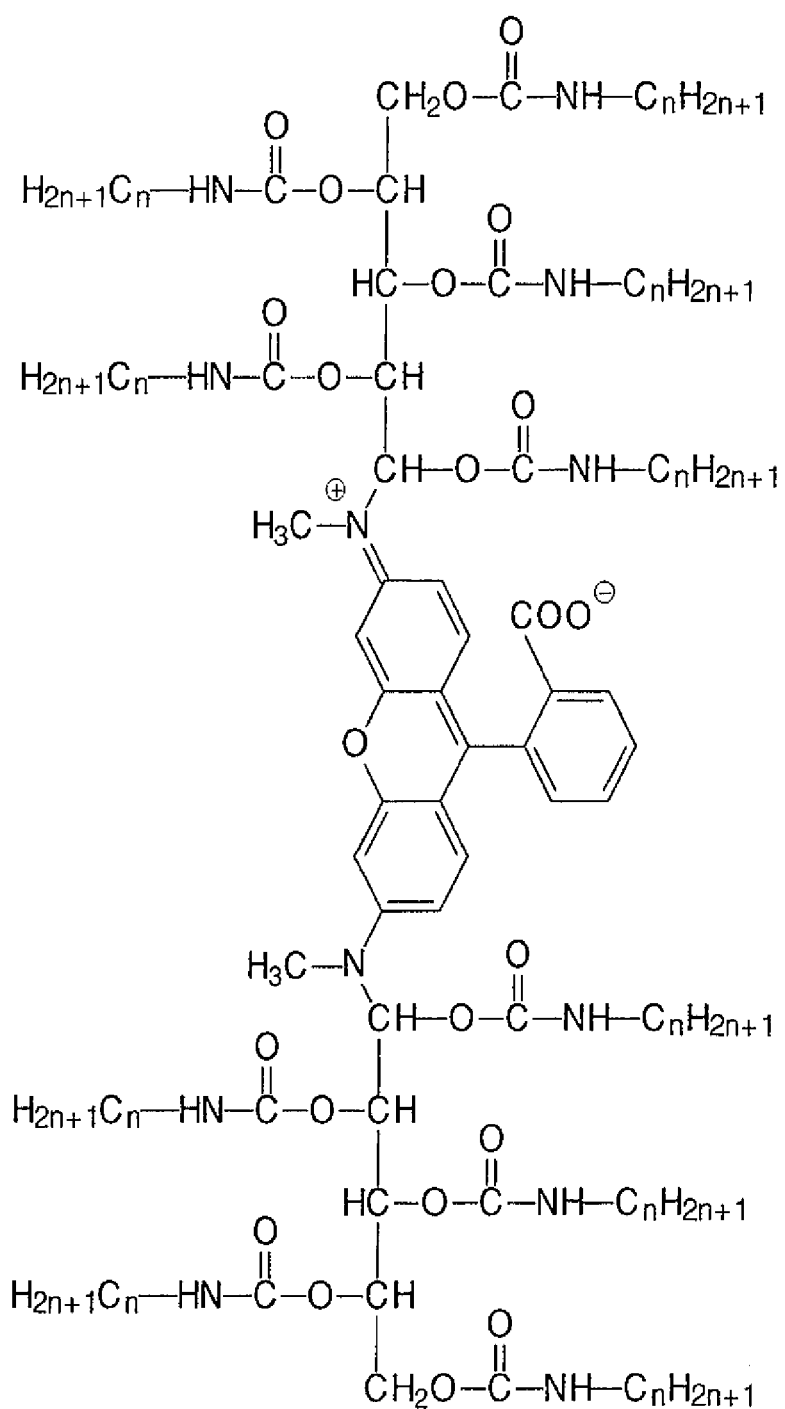
e



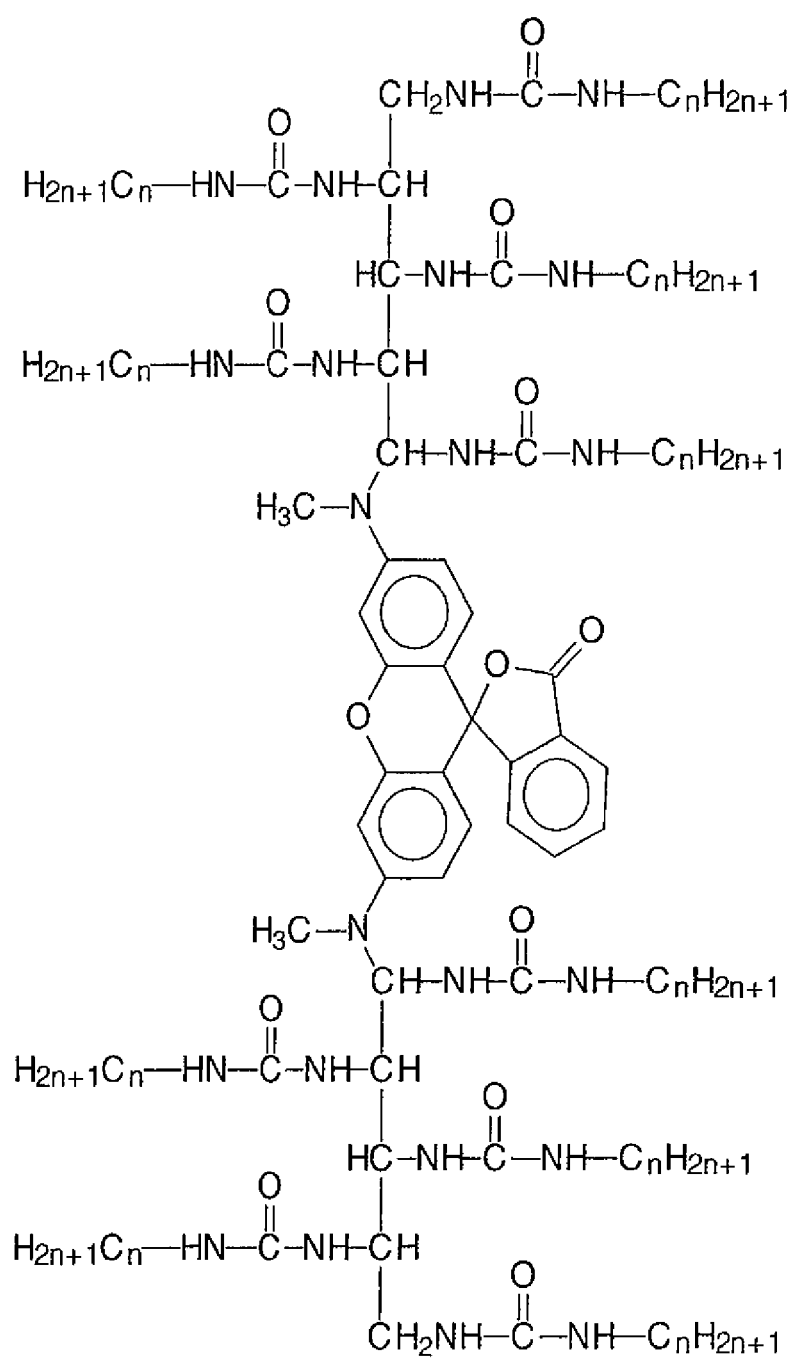
em que n é pelo menos 12, (e) aqueles das fórmulas

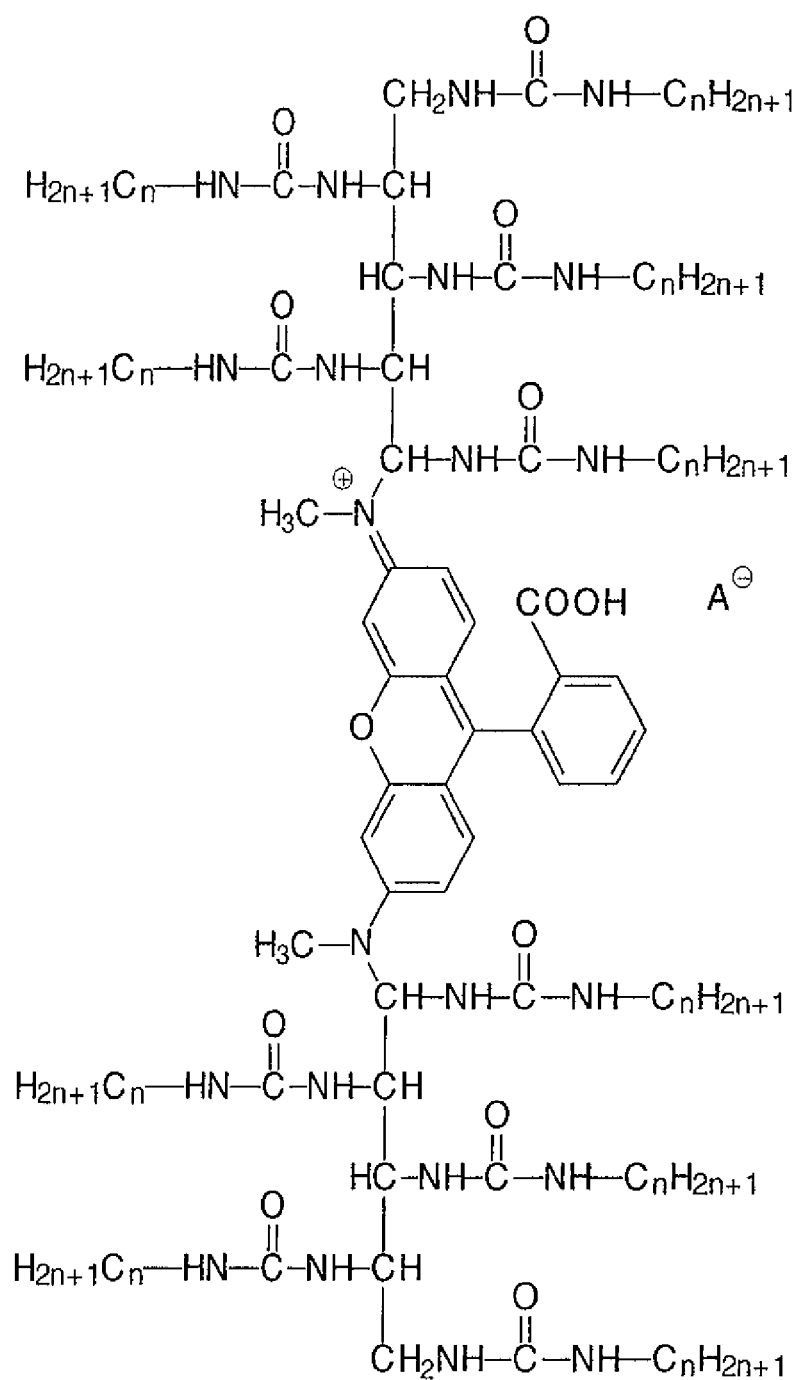


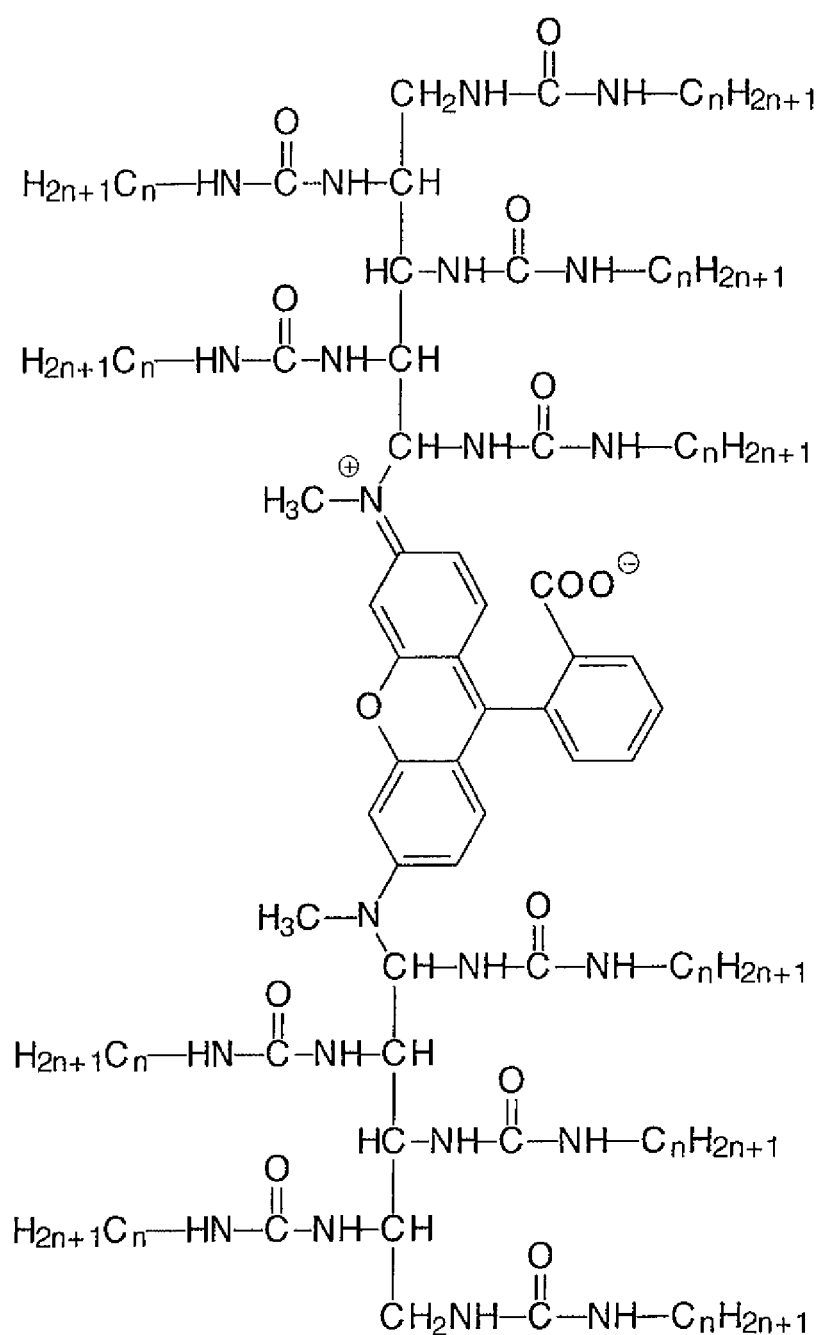




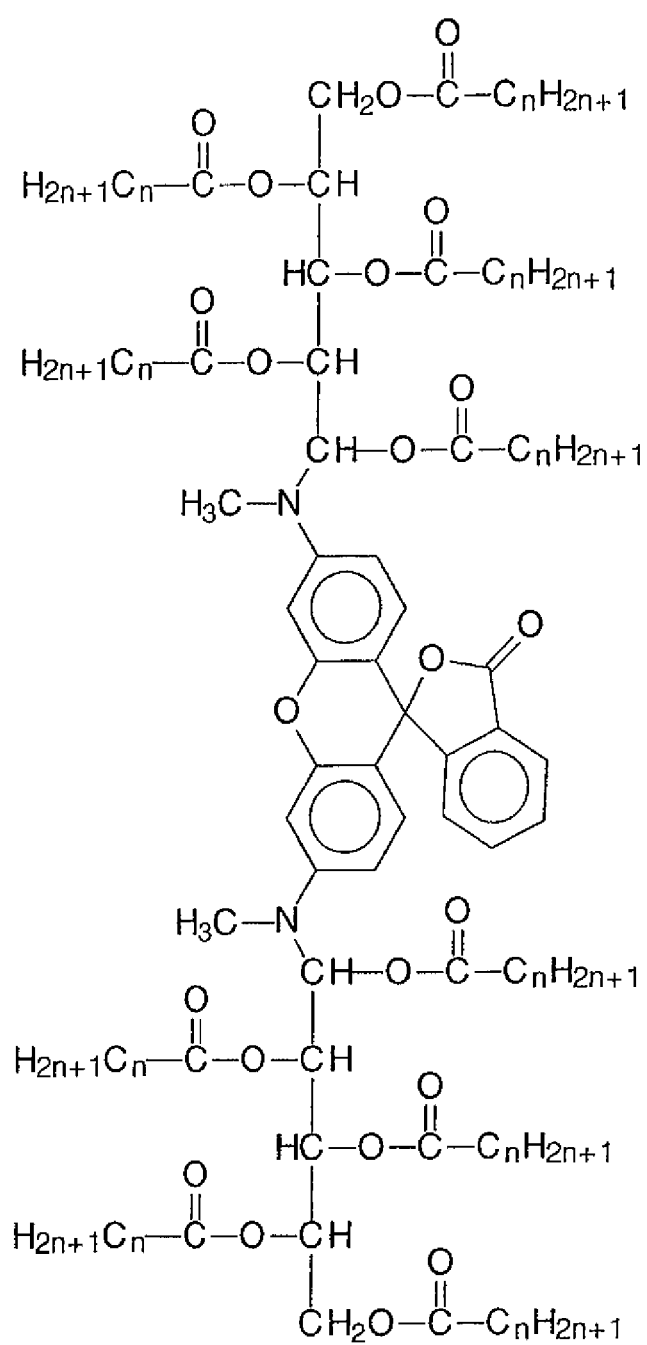
em que n é pelo menos 12, (f) aqueles das fórmulas

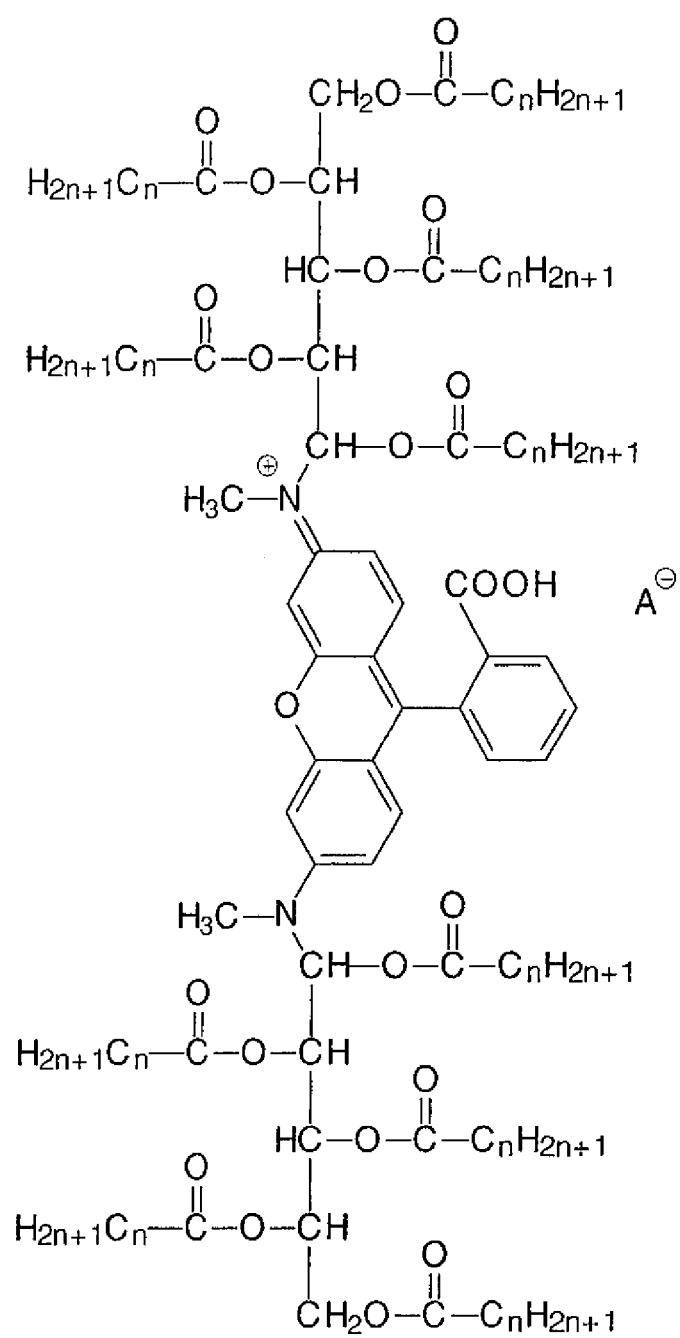


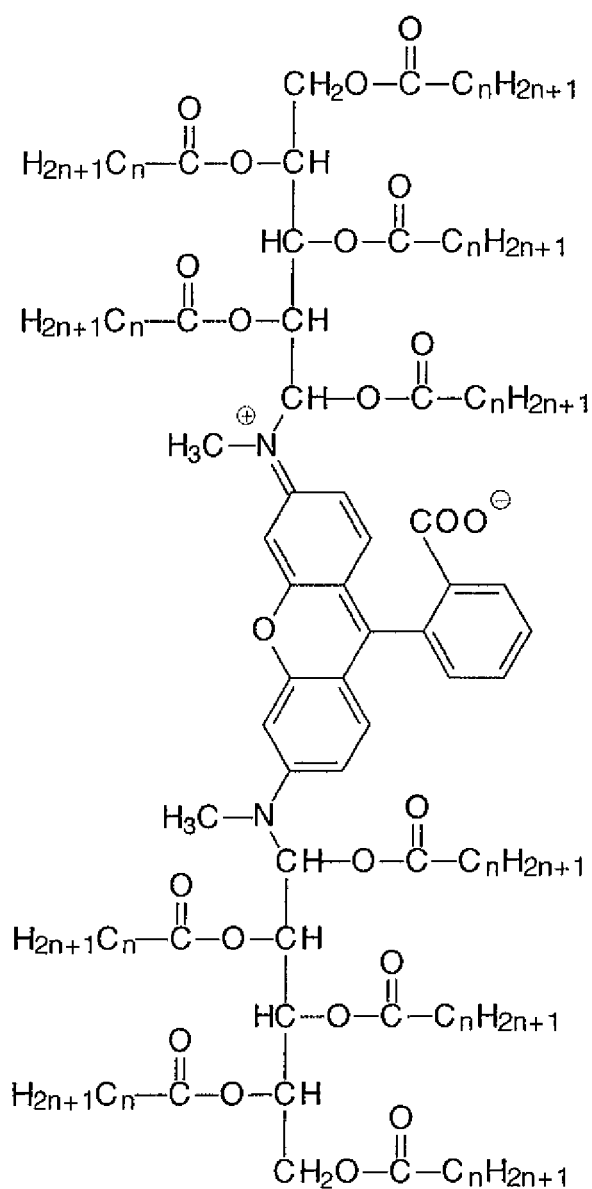




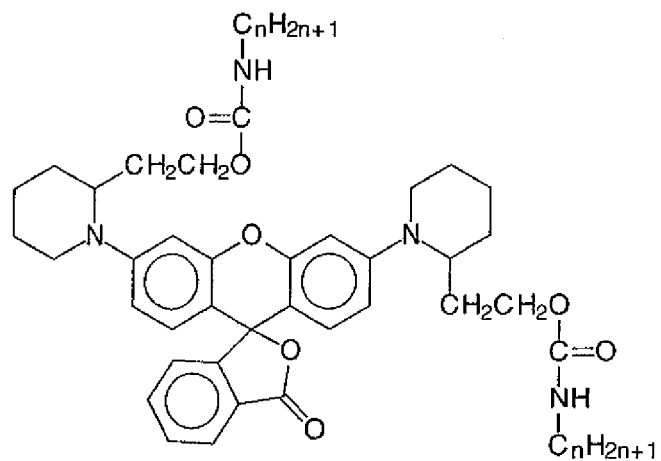
em que n é pelo menos 12, (g) aqueles das fórmulas

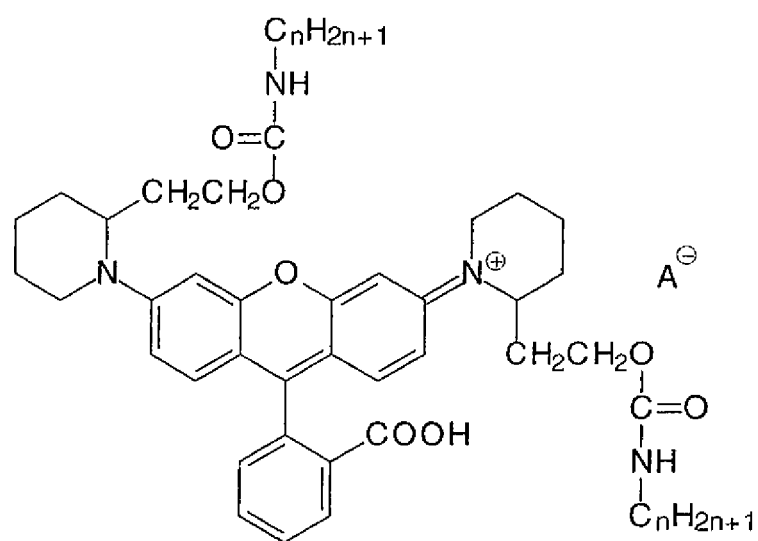




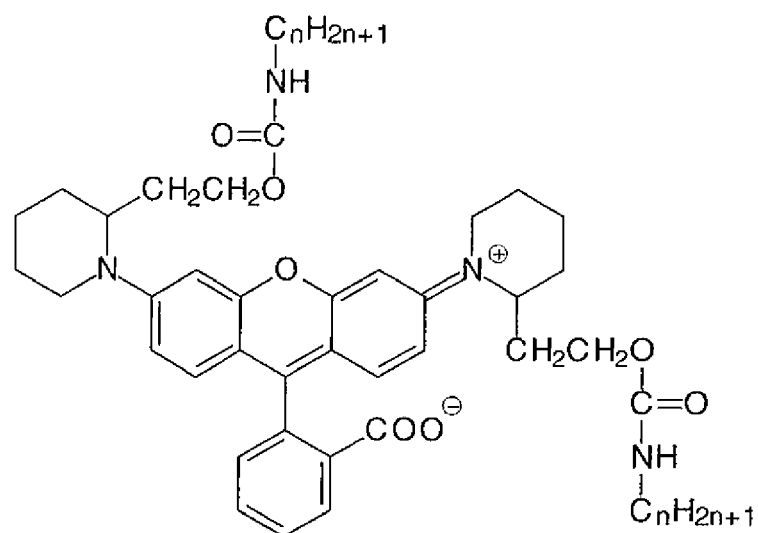


em que n é pelo menos 12, (h) aqueles das fórmulas

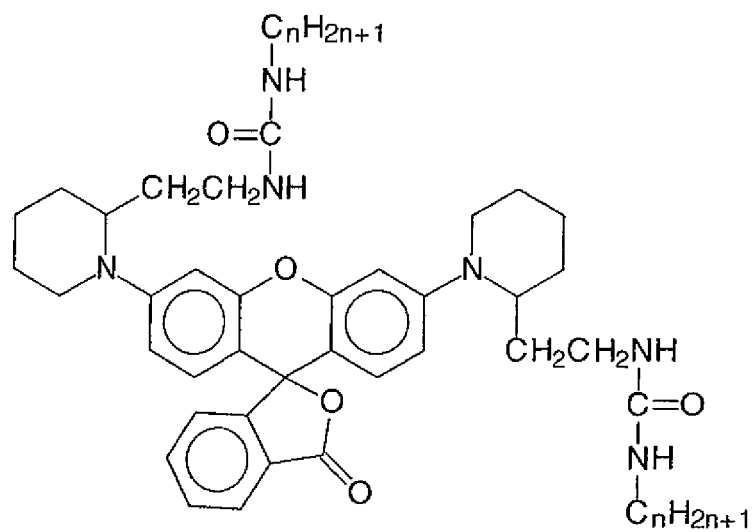


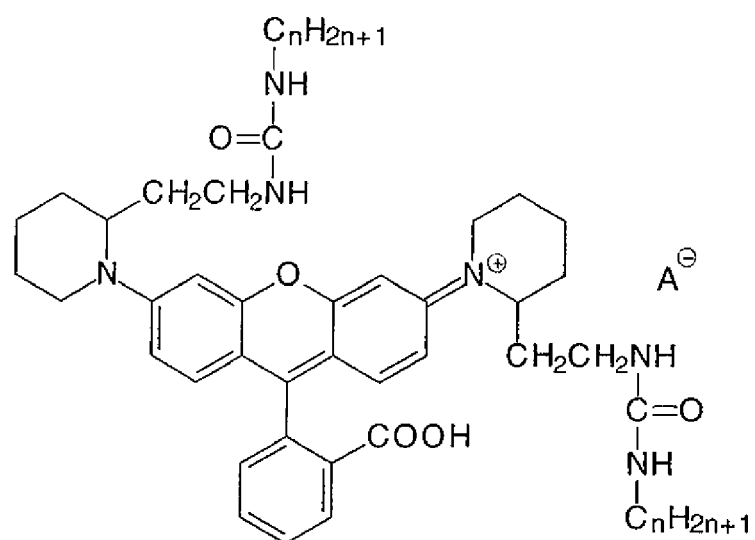


e

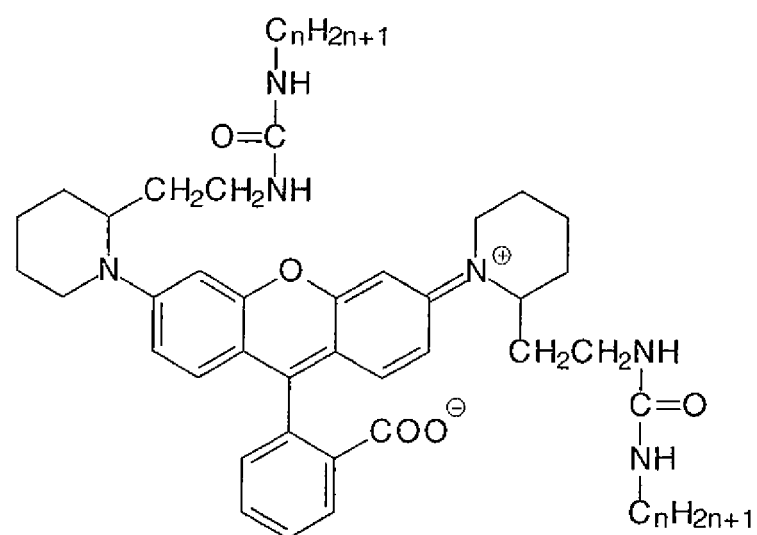


em que n é pelo menos 12, (i) aqueles das fórmulas

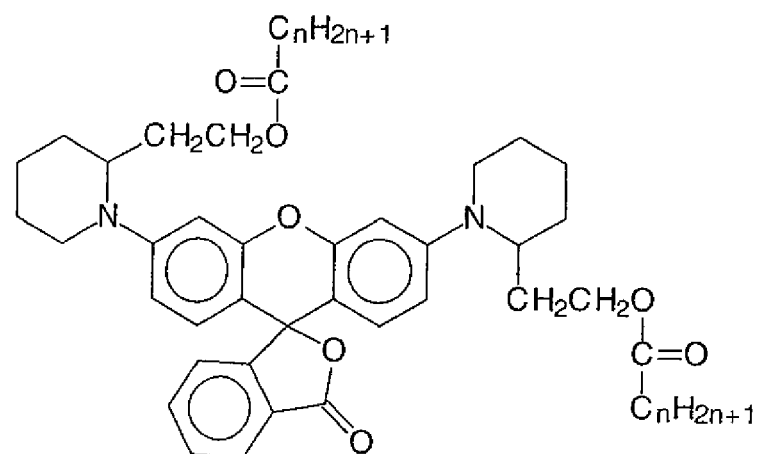


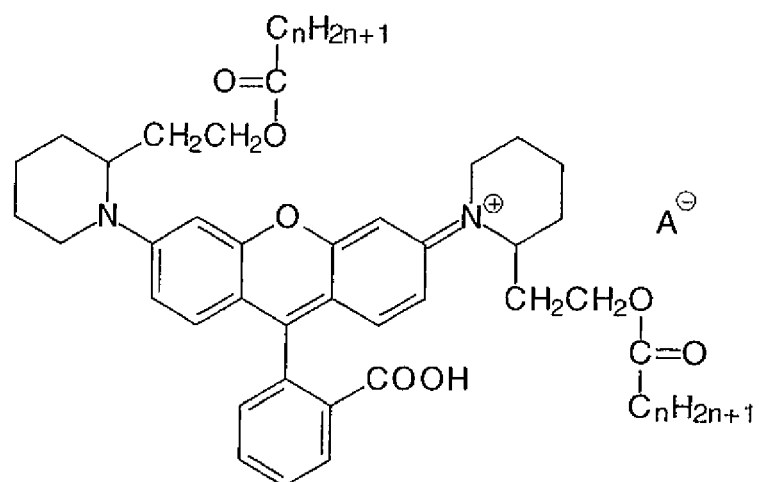


e

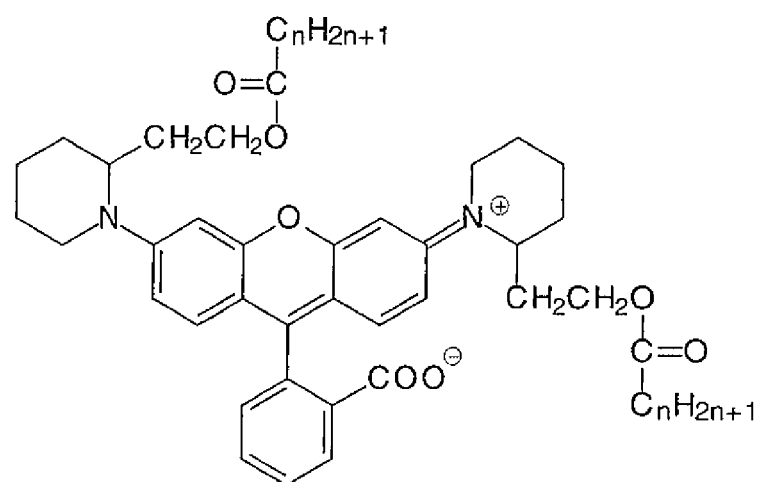


em que n é pelo menos 12, (j) aqueles das fórmulas

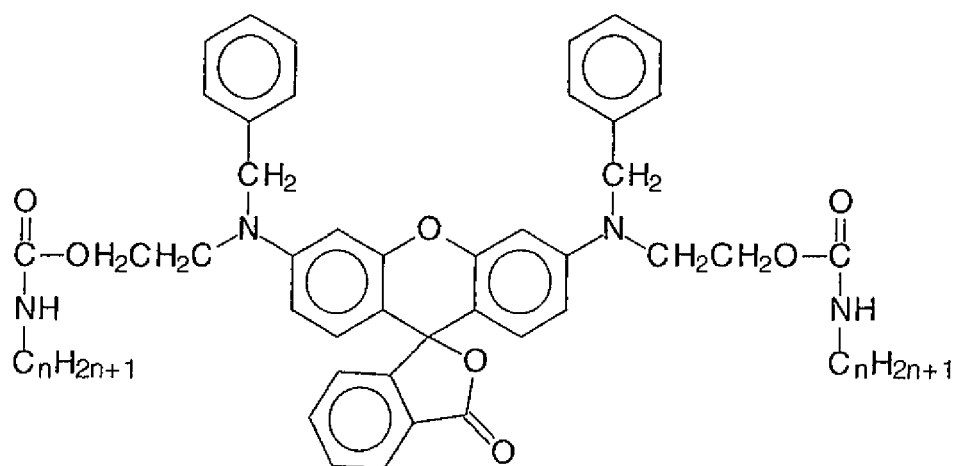


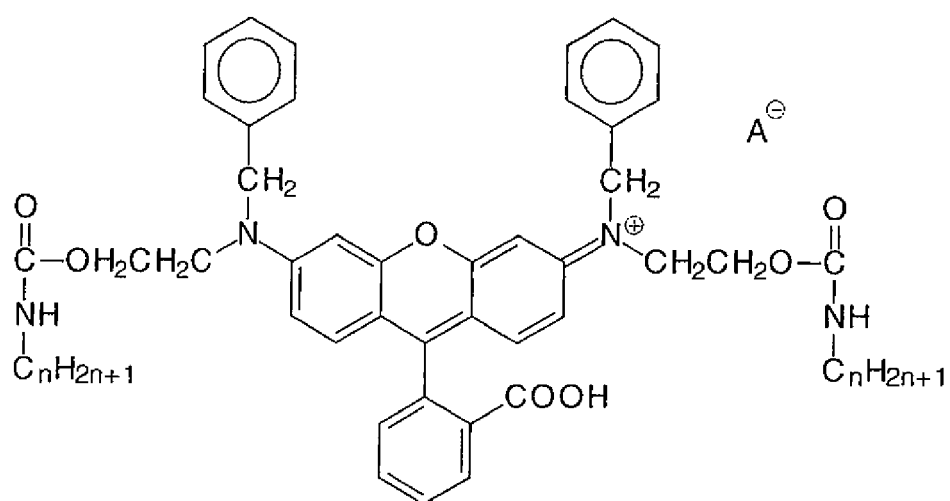


e

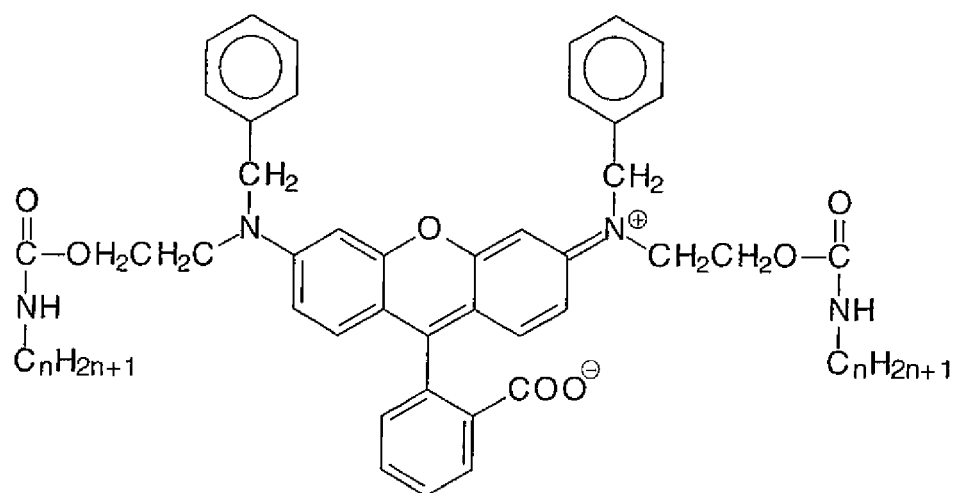


em que n é pelo menos 12, (k) aqueles das fórmulas

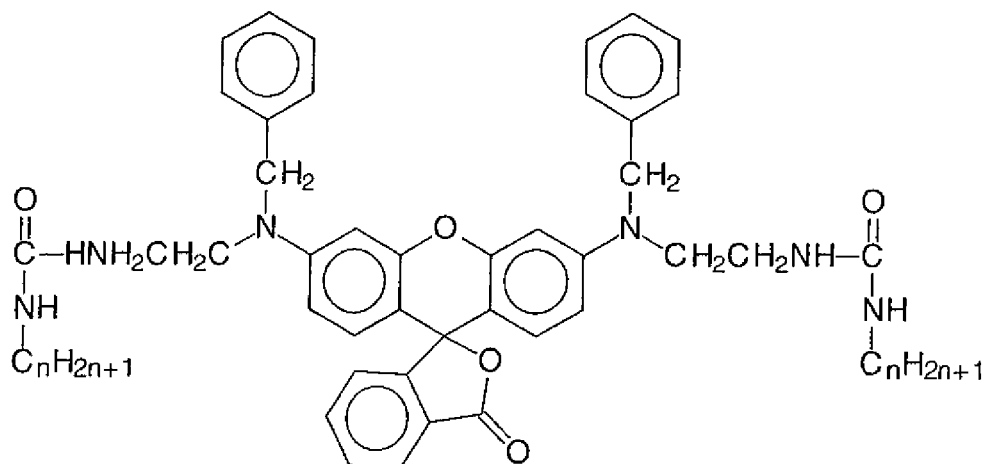


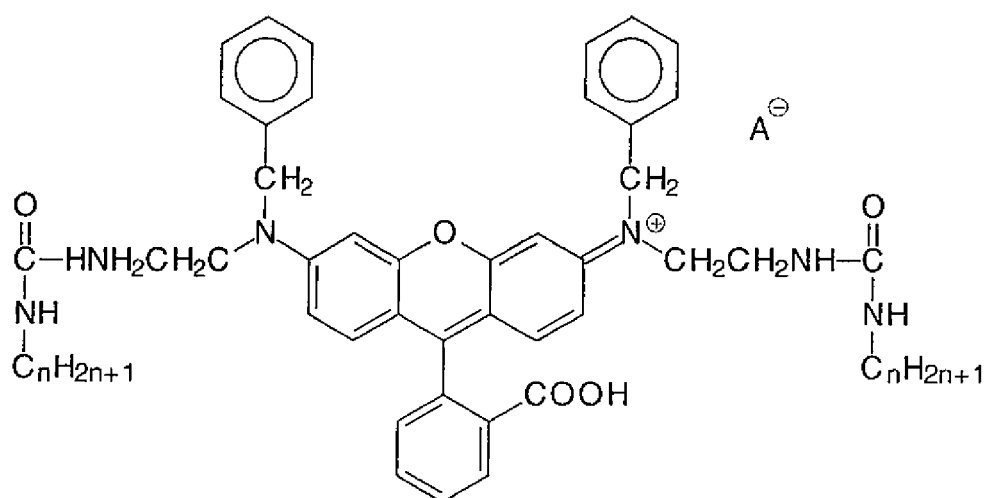


e

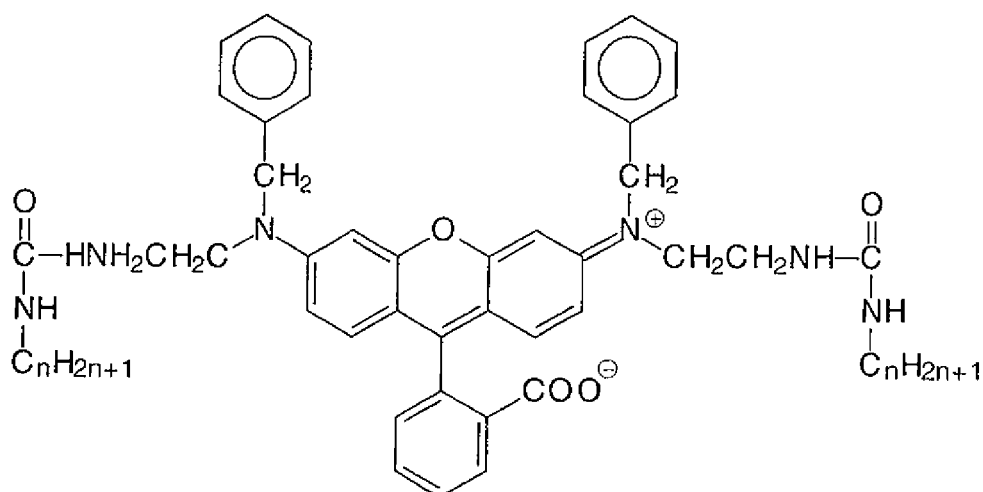


em que n é pelo menos 12, (l) aqueles das fórmulas

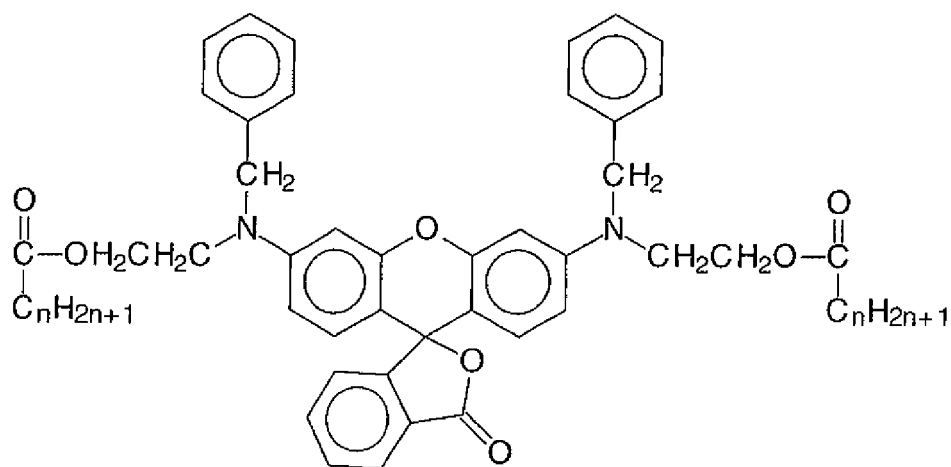


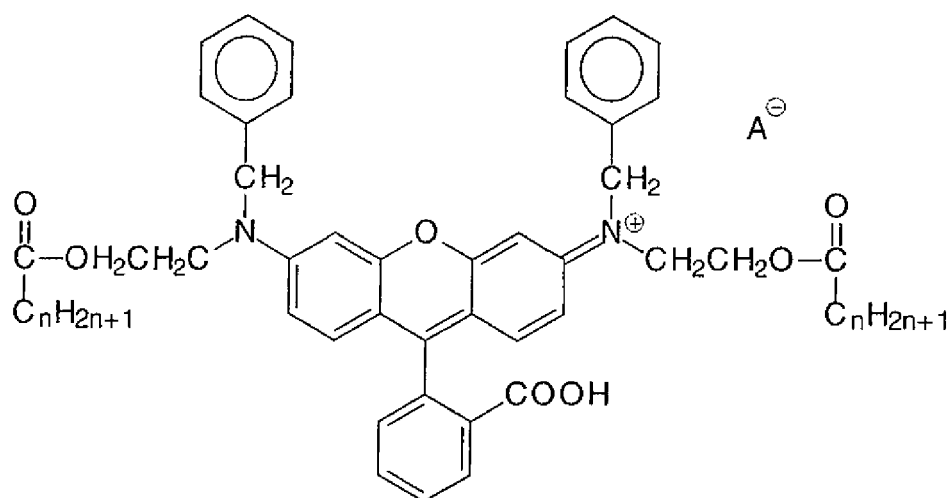


e

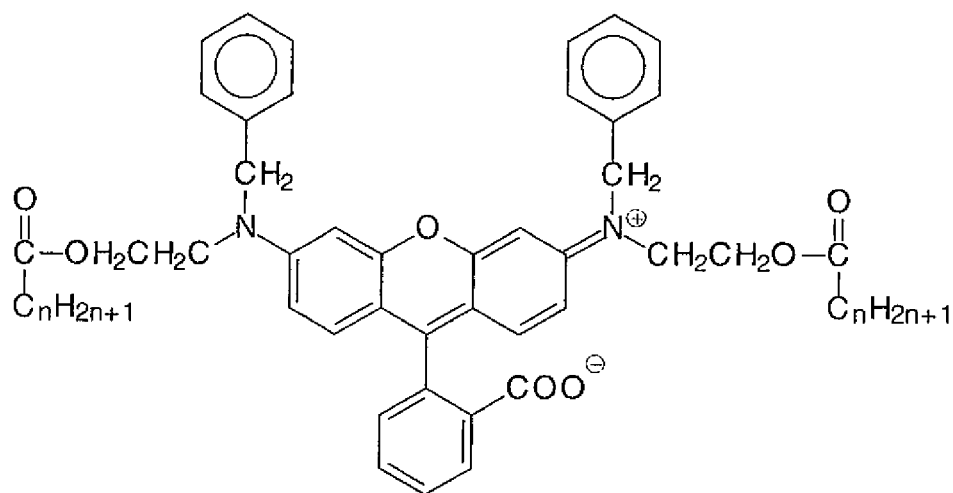


em que n é pelo menos 12, (m) aqueles das fórmulas

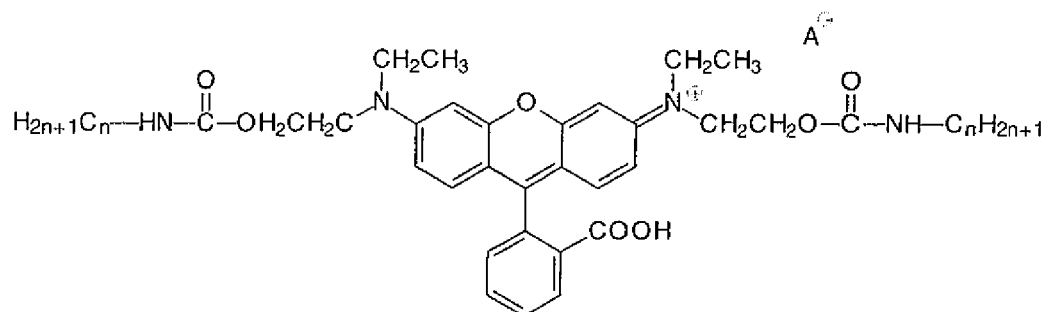
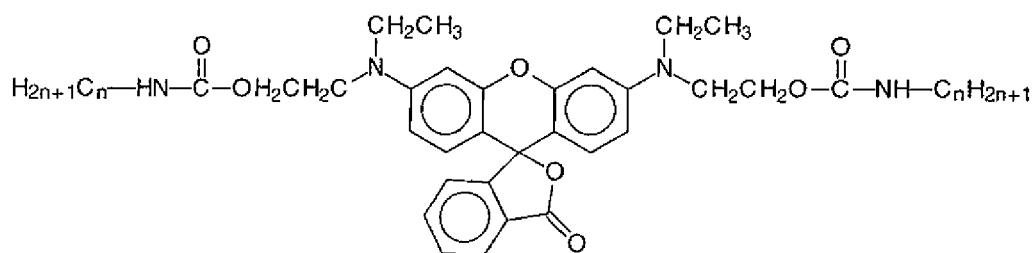




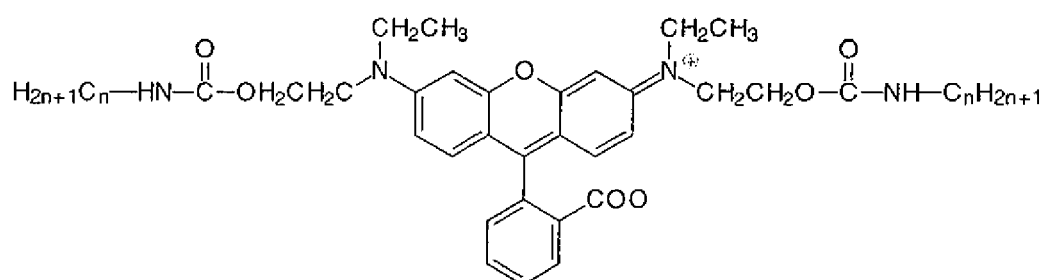
e



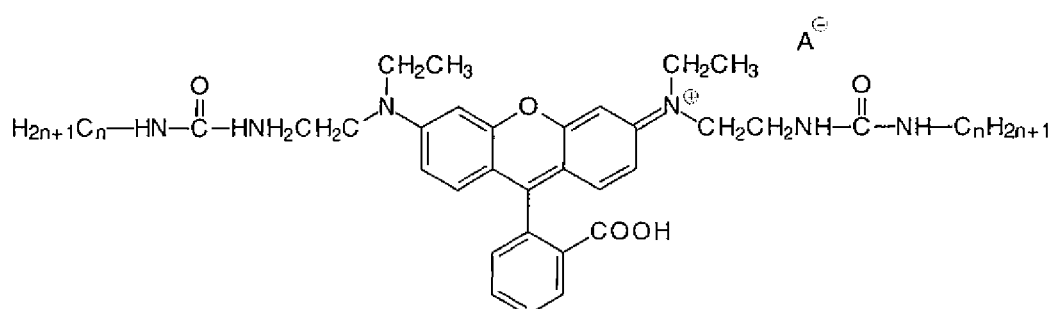
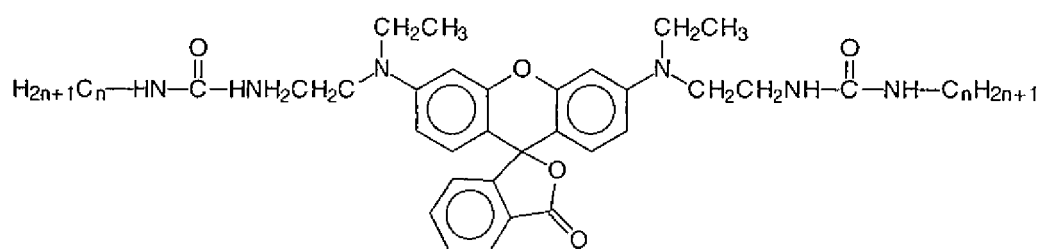
em que n é pelo menos 12, (n) aqueles das fórmulas



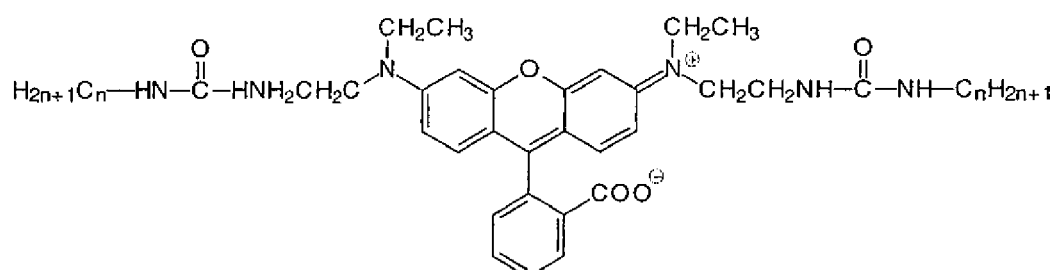
e



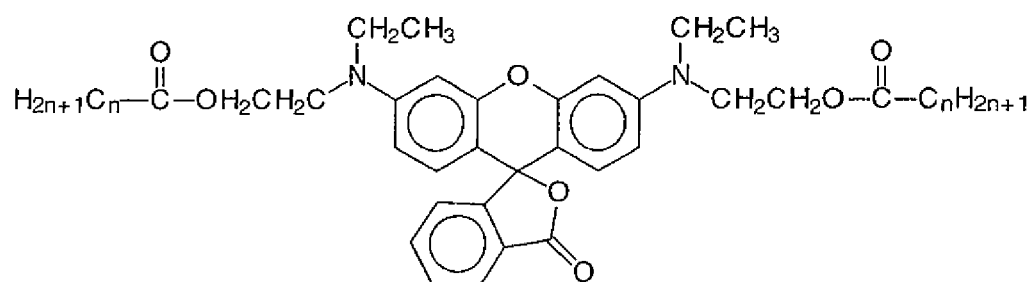
em que n é pelo menos 12, (o) aqueles das fórmulas

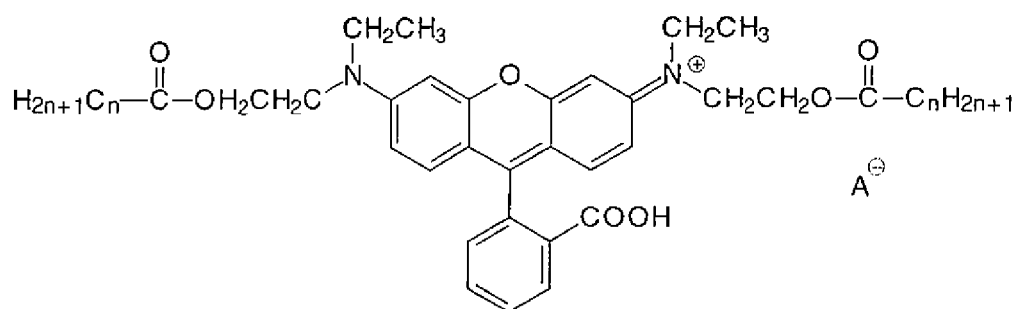


e

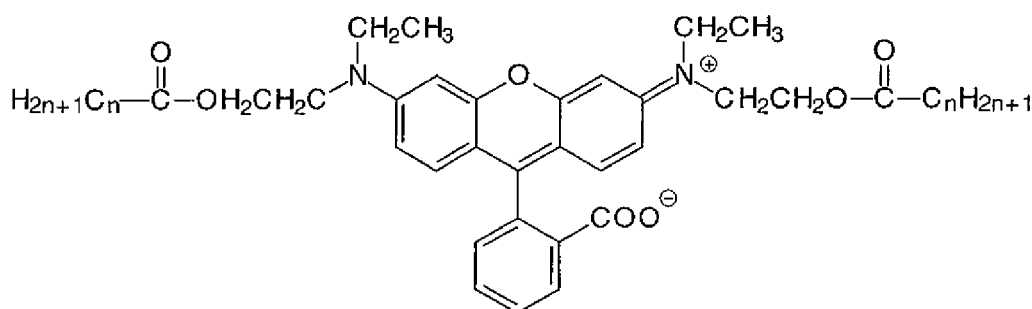


em que n é pelo menos 12, (p) aqueles das fórmulas





e



em que n é pelo menos 12, e similares.

O cromogênio pode então ser formado em um colorante de composto de metal misturando-o com um sal de metal apropriado, opcionalmente na presença de um solvente, tal como acetona, tolueno, metila isobutílica cetona, ou similar.

Os exemplos de metais adequados são fornecidos aqui acima. Os exemplos de sais adequados incluem aqueles formados a partir do metal desejado e quaisquer ânions eficazes ou desejados, incluindo (mas não limitados a) F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $CF_3SO_3^-$, $(C_{10}H_8(SO_3)_2)^{2-}$, $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$, PF_6^- , ClO_4^- , $NO_2-C_6H_4-SO_3^-$, $NH_2-C_6H_4-SO_3^-$, SCN^- , sulfonato de dodecilbenzeno, ou similares.

O cromogênio e o sal de metal estão presentes em quaisquer quantidades relativas eficazes ou desejadas, geralmente pelo menos 2 moles de cromogênio para cada um mol de sal de metal, e maiores quando relações maiores de cromogênio para metal ou porção contendo metal são desejadas, se bem que as quantidades relativas podem ficar fora destas faixas.

Quando presente, o solvente opcional está presente em qualquer quantidade eficaz ou desejada, em várias modalidades pelo menos 1

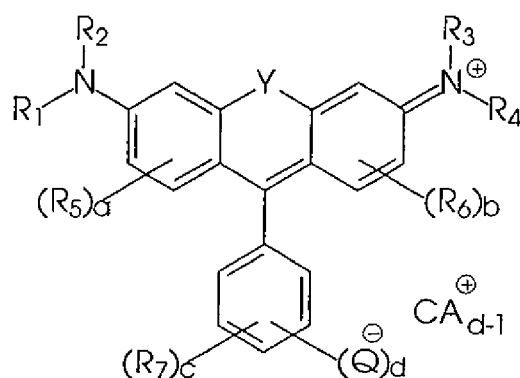
litro para cada 0,01, 0,04, ou 0,08 mol de cromogênio, e em várias modalidades não mais do que 1 litro para cada 0,5 mol, 0,1, ou 0,09 mol de cromogênio, se bem que as quantidades relativas podem ficar fora destas faixas.

- 5 O cromogênio e o sal de metal são deixados reagir durante qualquer período de tempo eficaz ou desejado, em várias modalidades pelo menos 0,5, 8, ou 12 horas, e em várias modalidades não mais do que 96, 48, ou 24 horas, se bem que o tempo pode ficar fora destas faixas.

- O cromogênio e o sal de metal são deixados reagir em qualquer
10 temperatura eficaz ou desejada, em várias modalidades pelo menos 25°C, 55°C, ou 100°C, e em várias modalidades não mais do que 190°C, 150°C, ou 110°C, se bem que o tempo pode ficar fora destas faixas. Quando um solvente opcional é empregado, geralmente temperaturas menores podem ser empregadas, ao passo que quando a reação é conduzida pura, a tempe-
15 ratura é suficientemente elevada para tornar o cromogênio fundido.

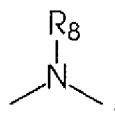
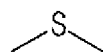
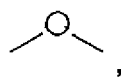
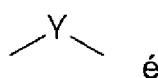
- O produto resultante pode, em seguida, ser isolado por qualquer método eficaz ou desejado, tal como por destilação do solvente, resfriando-se a mistura de reação (quando o produto é solúvel no solvente em temperaturas elevadas e insolúvel no solvente em temperaturas baixas), ou simila-
20 res.

Outra modalidade da presente invenção refere-se a um composto compreendendo o produto de reação de (a) um cromogênio da fórmula

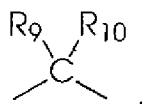


na qual R₁, R₂, R₃, e R₄ cada qual, independentemente dos outros, é (i) um

- átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila, ou (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem ser ligados entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem ser ligados entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 podem, cada qual, ser ligados a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro que é 0, 1, 2, ou 3, c é um número inteiro que é 0, 1, 2, 3, ou 4, cada R_5 , R_6 , e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrila, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo piridina ou piridínio, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfina ou fosfônio, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido de ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano, ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 , e R_7 podem cada qual ser ligados a um anel de fenila na estrutura central,

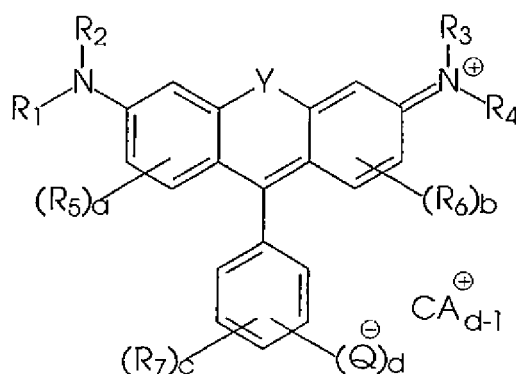


ou

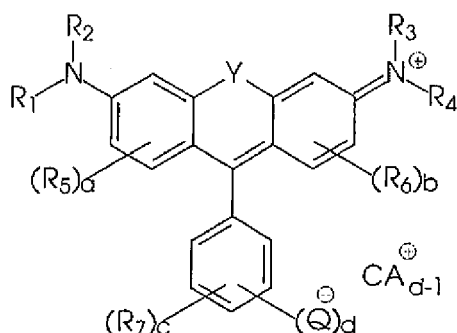


R_8 , R_9 , e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um

- átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila, ou (v) um grupo alquilarila, com a condição de que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ seja pelo menos cerca de 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que seja 1, 2, 3, 4, ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion associado com todos menos um dos grupos Q^- , e
- 5 (b) um sal de metal do qual a porção de metal é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de $+y$ onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo
- 10 menos duas



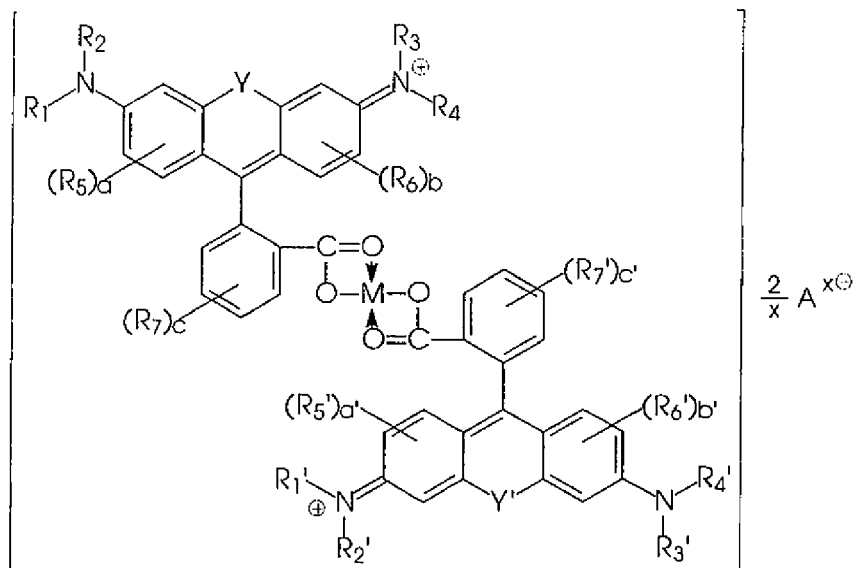
porções ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas



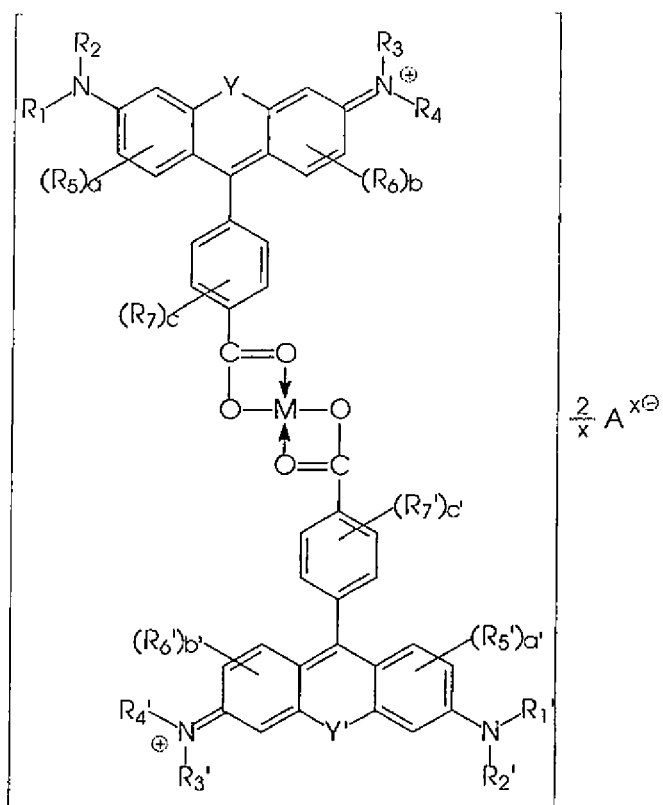
porções.

- Embora não sendo limitado a qualquer teoria particular, acredita-se
- 15 que em pelo menos algumas modalidades da presente invenção e com pelo menos alguns cátions de metal ou porções contendo metal, complexos de coordenação podem formar-se. Por exemplo, quando Q^- é um ânion de carboxi-

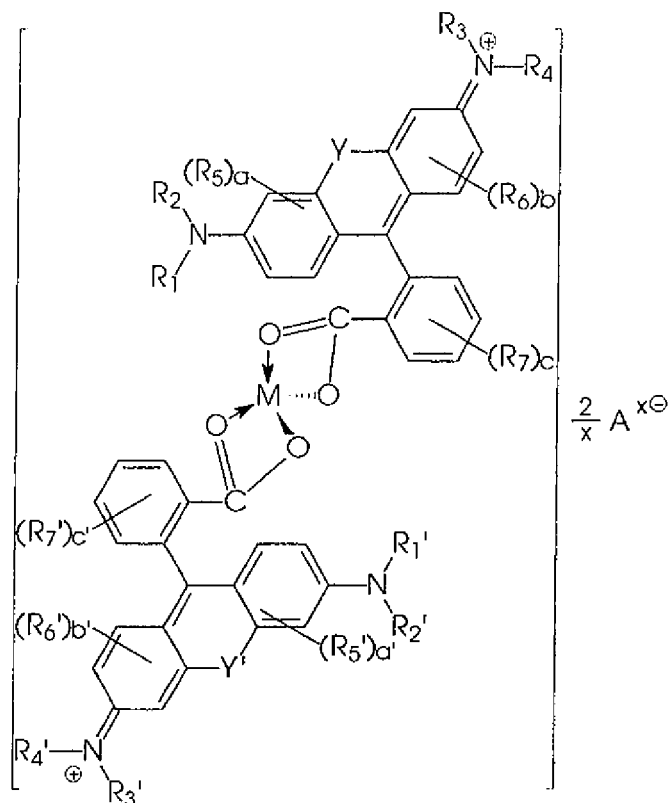
lato, d é 1, e o metal é capaz de coordenação para quatro ligandos, um composto colorante de metal de acordo com a presente invenção pode ter a fórmula



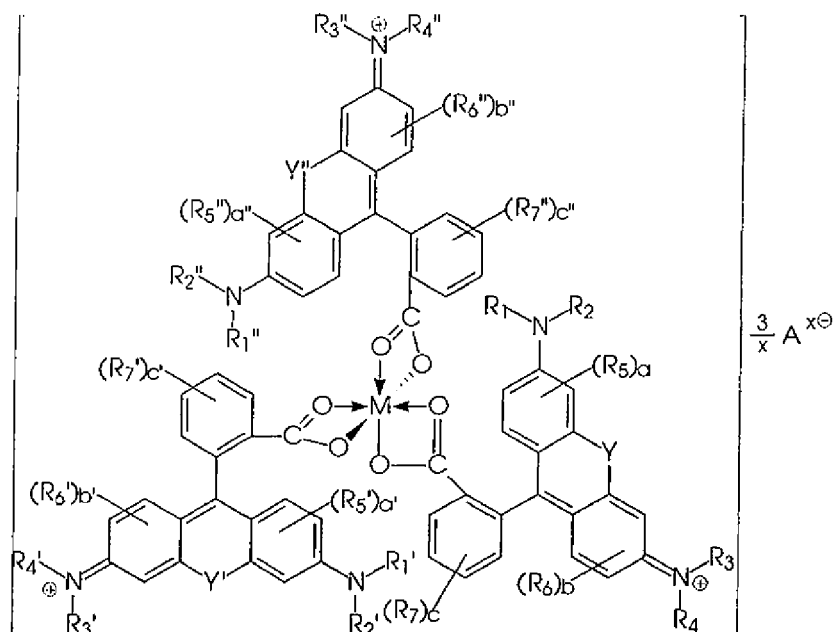
na qual as ligações de ponta de flecha representam ligações de coordenação entre pares isolados de elétrons em um grupo carbonila e o metal. Por exemplo, quando M é um metal que produz complexos de coordenação planos quadrados, o composto colorante de metal pode ter a estrutura



Quando M é um metal que produz complexos de coordenação tetraédricos, o composto colorante de metal pode ter a estrutura



Quando Q⁻ é um ânion de carboxilato, d é 1, e o metal é capaz de coordenar a seis ligandos, produzindo complexos de coordenação octaédricos, o composto colorante de metal pode ter a estrutura



Acredita-se que ânions de sulfonato formam complexos similares àueles formados por ânions de carboxilato.

As modalidades específicas da invenção serão agora descritas detalhadamente. Estes exemplos são destinados a serem ilustrativos, e a invenção não está limitada aos materiais, condições, ou parâmetros de processo apresentados nestas modalidades. Todas as partes e porcentagens estão em peso exceto de outra maneira indicada.

Exemplo IA

Síntese de Diclorofluoresceína

10 Uma mistura de fluoresceína (100 gramas, 0,331 mol) e PCl_5 (128,5 gramas, 0,62 mol) em 650 mililitros de clorobenzeno foi agitado e aquecido para 140°C em um frasco de fundo redondo de 1 litro equipado com um condensador de refluxo. Após 6 horas de aquecimento, o condensador de refluxo foi substituído com um dispositivo de destilação, e POCl_3 formado durante a reação bem como o clorobenzeno foram destilados. Após a totalidade do POCl_3 e clorobenzeno serem removidos, 300 gramas de N-metil pirrolidinona foram adicionados e a mistura resultante foi aquecida a 100°C com agitação até que a totalidade da diclorofluoresceína bruta dissolvesse. A solução foi em seguida despejada em um béquer de 4 litros con-
15 tendo um litro de água desionizada. Um sólido castanho precipitou-se e foi coletado em um filtro e secado em um forno a vácuo. O sólido castanho final igualou o IV, RMN, e TLC da diclorofluoresceína comercialmente disponível.

Outros processos sintéticos podem também ser empregados. Por exemplo, um processo de um pote empregando solvente de DMF pode
25 ser empregado onde o intermediário de POCl_3 não é destilado mas é removido por reação com metanol, o qual também precipita a diclorofluoresceína como um sólido branco. Métodos empregando toluenossulfonilcloreto, um agente de cloração menos reativo e corrosivo do que PCl_5 , pode também ser empregado.

30 Exemplo IB

Síntese de Colorante de Tetraestearila

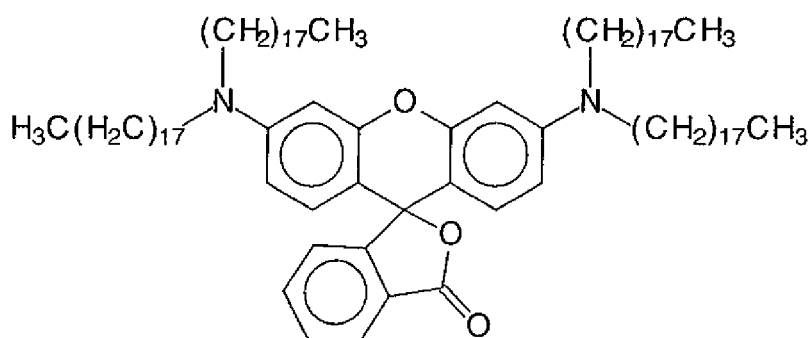
Uma mistura de diclorofluoresceína (105 gramas, 0,284 mol,

preparada tal como descrito acima), óxido de cálcio (24 gramas, 0,62 mol), ZnCl_2 (116 gramas, 0,85 mol), e diestearil amina (288 gramas, 0,585 mol; ARMEEN 2HT) em 650 mililitros de tetrametileno sulfona foi agitada e aquecida a 190°C em um frasco de fundo redondo de 1 litro. Após 10 horas de aquecimento, a mistura de cor intensamente magenta foi resfriada a 120°C e despejada em 2,5 litros de metil isobutila cetona (MIBK) e agitada até que dissolvesse totalmente.

Exemplo IC

Purificação de Colorante de Tetraestearila

10 A solução de colorante de tetraestearila bruta em MIBK foi em seguida transferida para um funil separador de 4 litros. Três lavagens de EDTA aquoso foram em seguida realizadas (50 gramas do sal de tetrassódio de EDTA em 1.000 mililitros de água para cada lavagem) para remover a totalidade dos sais de zinco e cálcio no produto de reação bruto. O produto, dissolvido em MIBK, permaneceu na camada superior com os resíduos de metal quelado de EDTA/água na camada do fundo, a qual foi descartada. 15 Duas lavagens com água desionizada (1 litro cada) foram em seguida realizadas. Neste ponto, a solução de MIBK era não mais de cor magenta, porém uma cor vermelho-alaranjada fraca. A ausência de uma cor magenta brilhante neste ponto indicou uma forma do colorante de anel fechado, ou de base livre, que acredita-se ser da fórmula



Exemplo ID

Isolamento de Colorante de Tetraestearila

25 A solução do colorante de tetraestearila purificada, de anel fechado, em MIBK foi em seguida transferida para um frasco de fundo redondo de 2 litros com dispositivo de destilação. A MIBK e a água residual foram destiladas

e o produto, uma cera ligeiramente viscosa quando quente, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. A cera era uma cera um pouco dura, de cor vermelho-intensa, quando resfriada à temperatura ambiente.

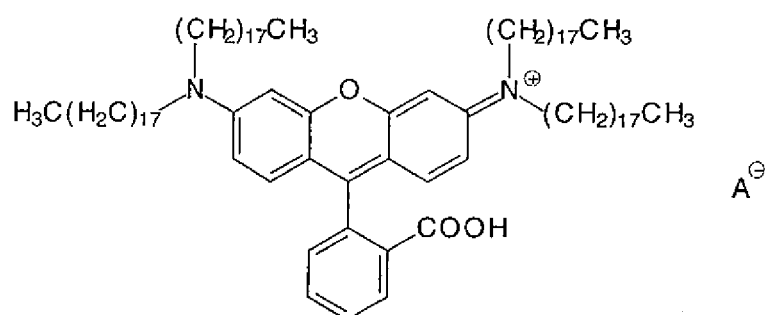
Exemplo IE

5 Protonação de Colorante de Tetraestearila

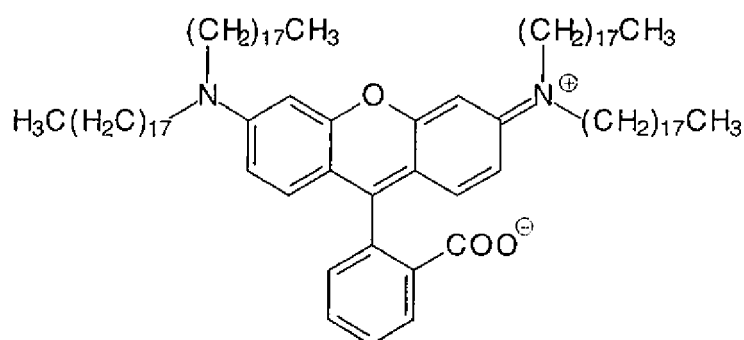
250 gramas do colorante de tetraestearila purificada, de anel fechado, sólido preparado no Exemplo ID foram em seguida transferidos para um béquer de 1 litro e 500 mililitros de MIBK foram adicionados e deixados dissolver o sólido com agitação. Uma quantidade estequiométrica de

10 ácido dodecil benzenossulfônico foi adicionada a esta solução e agitada durante 1 hora. Uma tonalidade magenta intensa foi observada com a adição do ácido. A solução foi em seguida transferida para um dispositivo de destilação e a MIBK removida. O colorante ceroso de anel aberto fundido foi em

15 seguida transferido para uma lata de alumínio e deixado esfriar à temperatura ambiente. A forma de anel aberto, ou protonado, ou de base livre deste colorante acredita-se ser da fórmula



na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para a protonação. A forma híbrida deste colorante acredita-se ser da fórmula



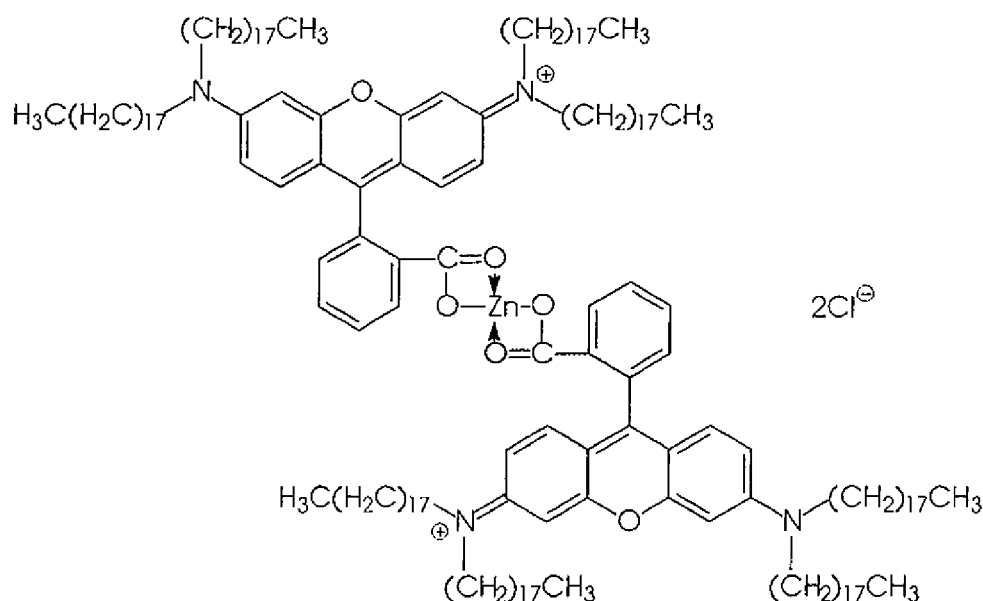
O processo foi repetido várias vezes substituindo-se por ácido

dodecil benzenossulfônico os seguintes ácidos: ácido p-toluenossulfônico; ácido hidrolórico; ácido trifluoroacético; ácido metil sulfônico; ácido trifluorometil sulfônico; e ácido bromídrico. Resultados similares foram observados em todos os casos.

5 Exemplo IF

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Zinco

A um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 1 litro com magneto revestido com TEFLON® e banho de óleo de silicone foram adicionados 229 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado e 200 gramas de MIBK. A mistura foi aquecida ao refluxo. Depois disso, 12,2 gramas de ZnCl_2 (obtido de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) foram adicionados em uma quantidade estequiométrica de 2 moles de cloreto de zinco para cada um mol de cromogênio de tetraestearila. A solução foi agitada durante 18 horas. Depois disso, a MIBK foi destilada. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixada endurecer. À temperatura ambiente, o produto era uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa, que acredita-se ser um composto de coordenação da fórmula

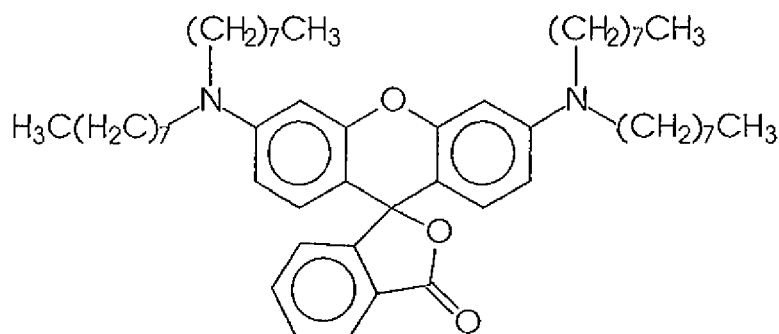


Exemplo IIB

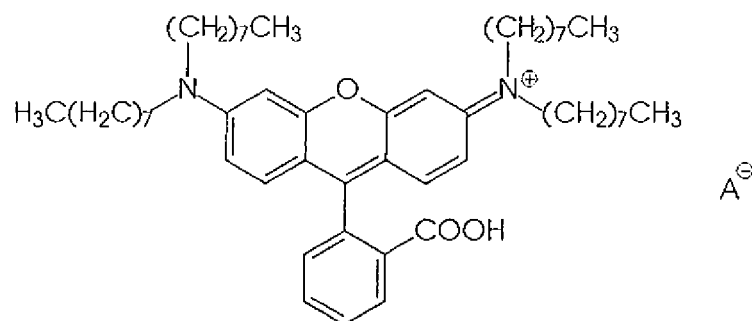
$(\text{NH}((\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_2$, obtida de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) foi empregada no lugar de diestearil amina. A dioctila amina estava presente em uma quantidade de 1,95 mol de dioctil amina para cada um mol de diclorofluoresceína.

5 Exemplo IIC

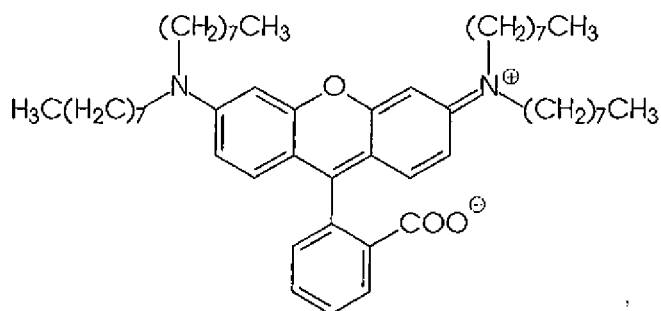
O processo do Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IIB. Acredita-se que o produto purificado era da fórmula



A forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante acredita-se que seja da fórmula



- 10 na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para a protonação. A forma Zwitteriônica deste colorante acredita-se que seja da fórmula



Exemplo IID

O processo do Exemplo ID foi repetido empregando-se o pro-

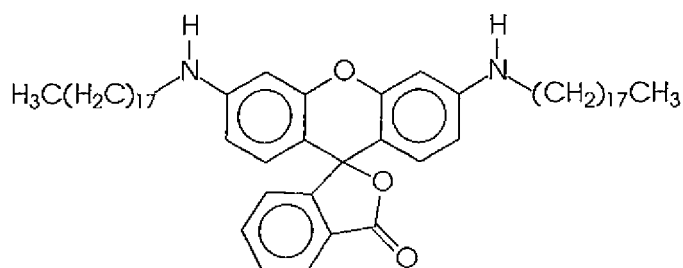
duto obtido no Exemplo IIC.

Exemplo IIIB

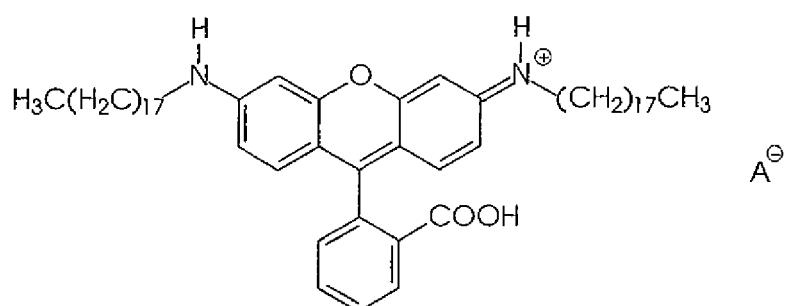
O processo do Exemplo IB foi repetido exceto que a reação foi conduzida com 2,05 moles de estearil amina para cada um mol de dicloro-
5 fluoresceína.

Exemplo IIIC

O processo do Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IIIB. Acredita-se que o produto purificado era da fórmula

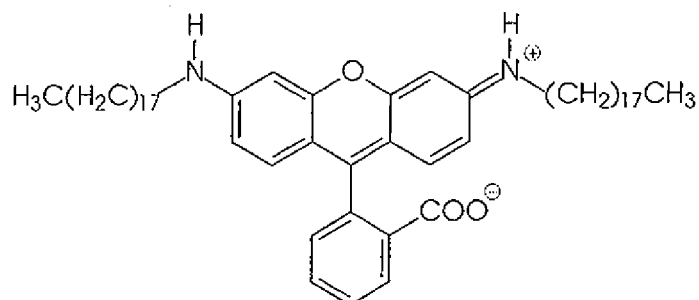


10 A forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante acredita-se que seja da fórmula



na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para a protonação.

A forma zwitteriônica deste colorante acredita-se que seja da fórmula



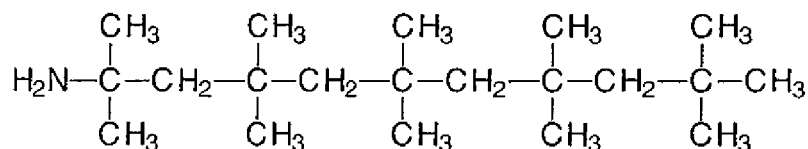
Exemplo IIID

15 O processo do Exemplo ID foi repetido empregando-se o pro-

duto obtido no Exemplo IIIC.

Exemplo IVB

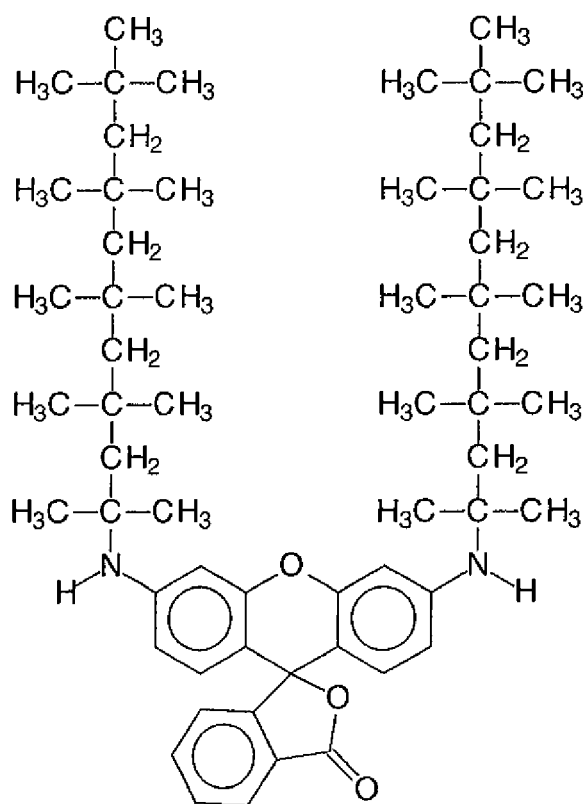
O processo do Exemplo IB foi repetido exceto que PRIMENE JM-T, da fórmula



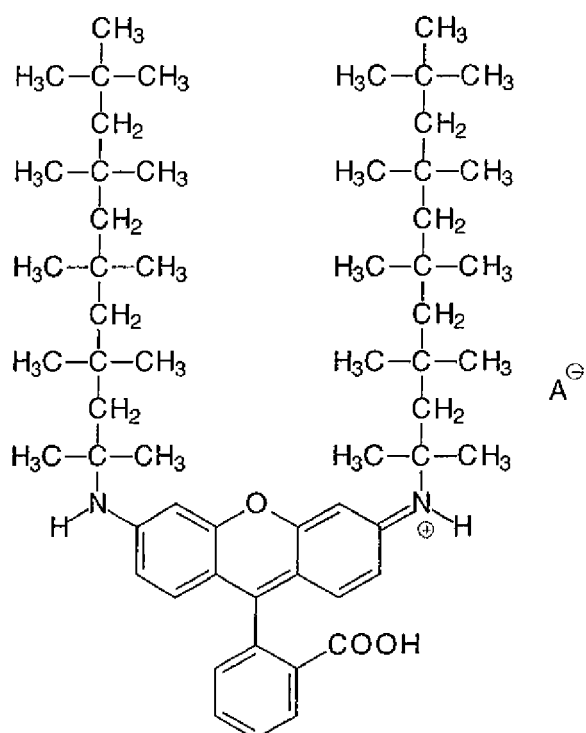
- 5 foi empregado no lugar de diestearil amina. O PRIMENE JM-T estava presente em uma quantidade de 2 moles de PRIMENE JM-T para cada um mol de diclorofluoresceína.

Exemplo IVC

- 10 O processo do Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IIB. Acredita-se que o produto purificado era da fórmula

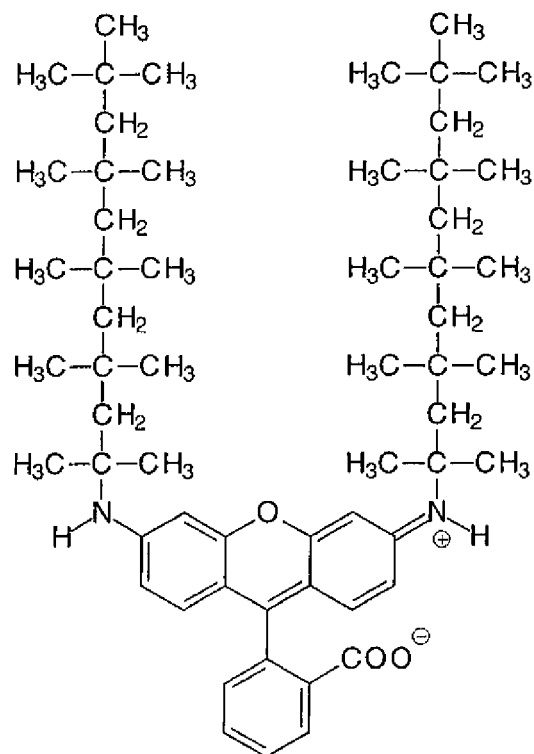


A forma de anel aberto, ou protonado, ou de base livre deste colorante acredita-se ser da fórmula



na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para a protonação.

A forma híbrida deste colorante acredita-se ser da fórmula

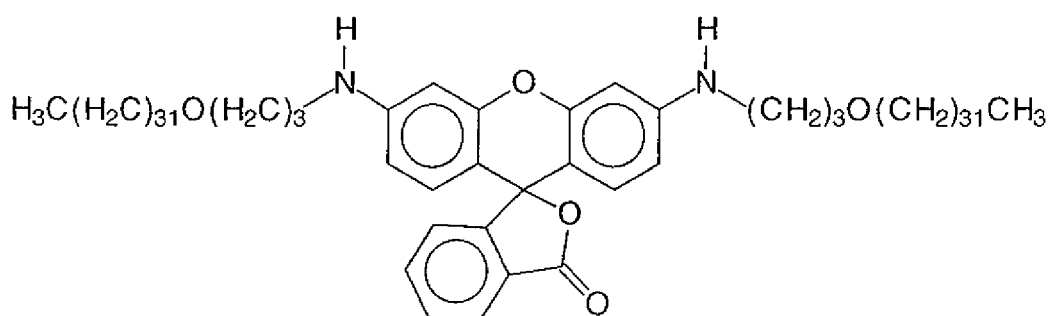


Exemplo IVD

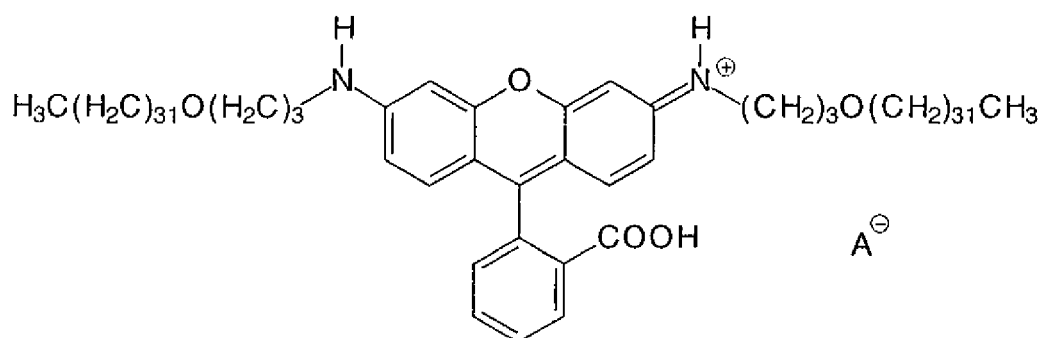
- O processo do Exemplo ID foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IIC.
- 5

Exemplo VB

- O processo do Exemplo IB foi repetido exceto que UNILIN 425-PA da fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ foi empregado em lugar da diestearil amina. O UNILIN 425-PA estava presente em uma quantidade de 2 moles de UNILIN 425-PA por cada um mol de diclorofluoresceína. Acredita-se que o produto era da fórmula

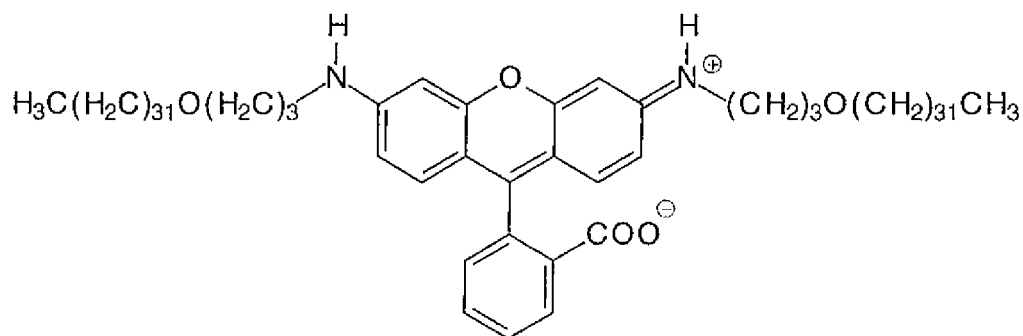


A forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante acredita-se ser da fórmula



onde a é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação.

- 10 Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula

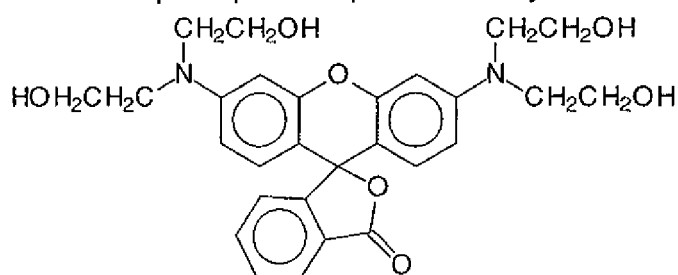
Exemplo VIB

O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que amina de die-

- tanol da fórmula $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) foi empregado ao invés de diestearil amina. A amina de dietanol estava presente em uma quantidade de 2,5 moles de amina de dietanol por cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados por cada um mol de diclorofluoresceína e 1 mol de óxido de cálcio foi empregado para cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente foi a pirrolidona de N-metila ao invés da tetrametilenossulfona, e a mistura de reação foi aquecida a 125°C durante 100 horas.

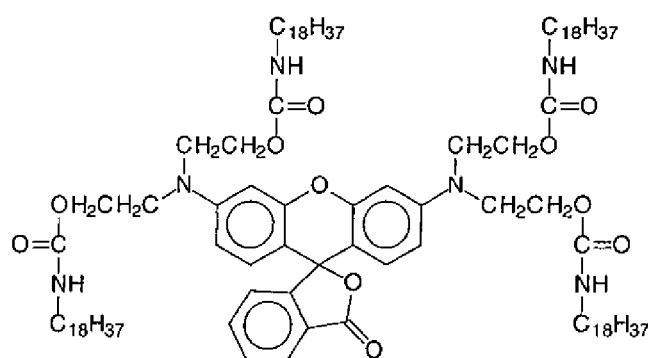
Exemplo VIC

- O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IVB exceto que o produto foi derramado em metano e metanol e EDTA suficiente foi adicionado para remover todos os íons de Zn^{2+} e Ca^{2+} . Acredita-se que o produto purificado seja da fórmula

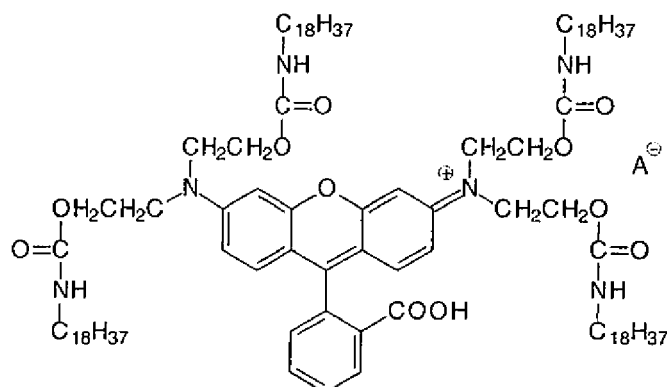


Exemplo VIC-1

- 10 gramas do produto obtido no Exemplo IVC são adicionados a 23,4 gramas de octadecilisocianato a 120°C , após o que 2 gotas de catalisador de dibutilestanhodilaurato são adicionadas e a reação é agitada e aquecida até desaparecimento do pico de isocianato na IV ser observado. A rodamina de tetrauretano é despejada em latas de alumínio e acredita-se que seja da fórmula

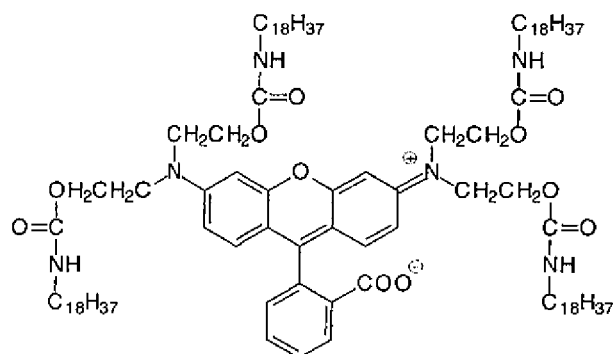


base livre deste colorante seja da fórmula



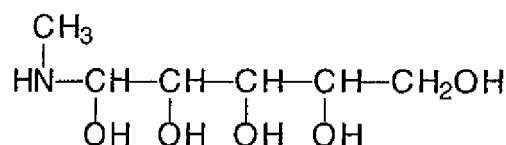
na qual A é um ânion correspondente ao ácido empregado na protonação.

Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula



Exemplo VIIB

- 5 O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que N-metil-D-glucamina, da fórmula

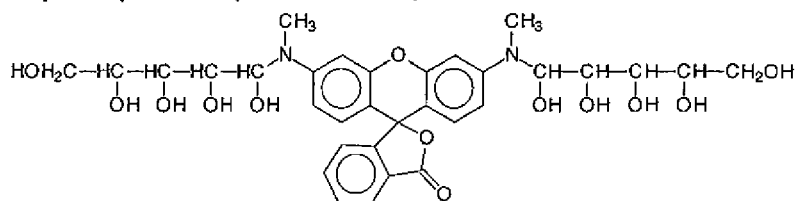


- foi empregada em lugar de diestearil amina. A N-metil-D-glucamina estava presente em uma quantidade de 2,5 moles de N-metil-D-glucamina por cada mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados por cada um mol de diclorofluoresceína e 1,5 moles de óxido de cálcio foram empregados por cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente foi a N-metil pirrolidona em lugar de sulfona de tetrametileno, e a mistura de reação foi aquecida para 130°C durante 7 dias.

Exemplo VIIC

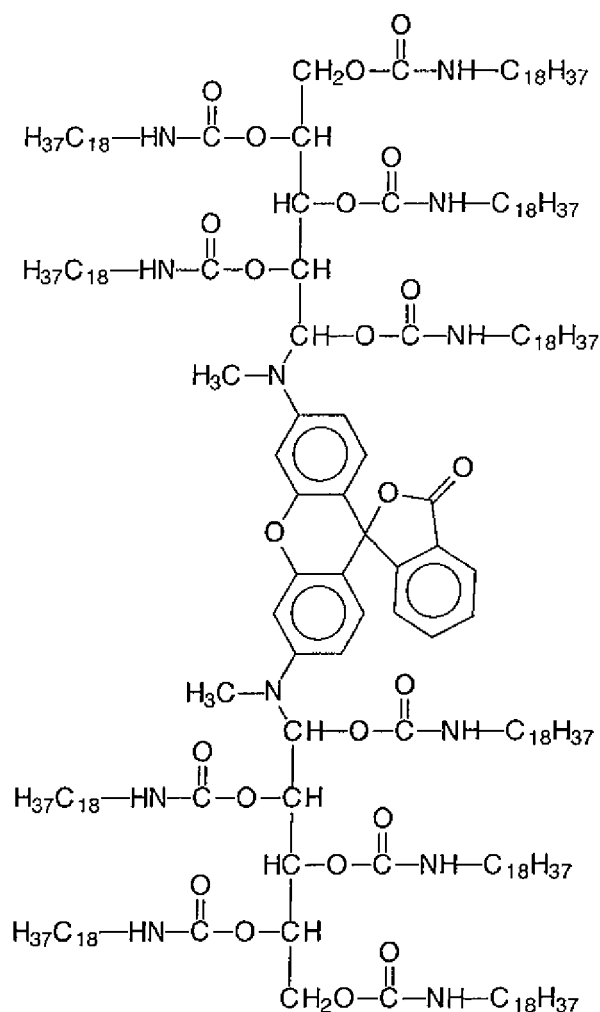
- 15 O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o pro-

duto obtido no Exemplo VB exceto que o produto foi despejado em metanol e EDTA suficiente foi adicionado para remover todos os íons de Zn^{2+} e Ca^{2+} . Acredita-se que o produto purificado seja da fórmula

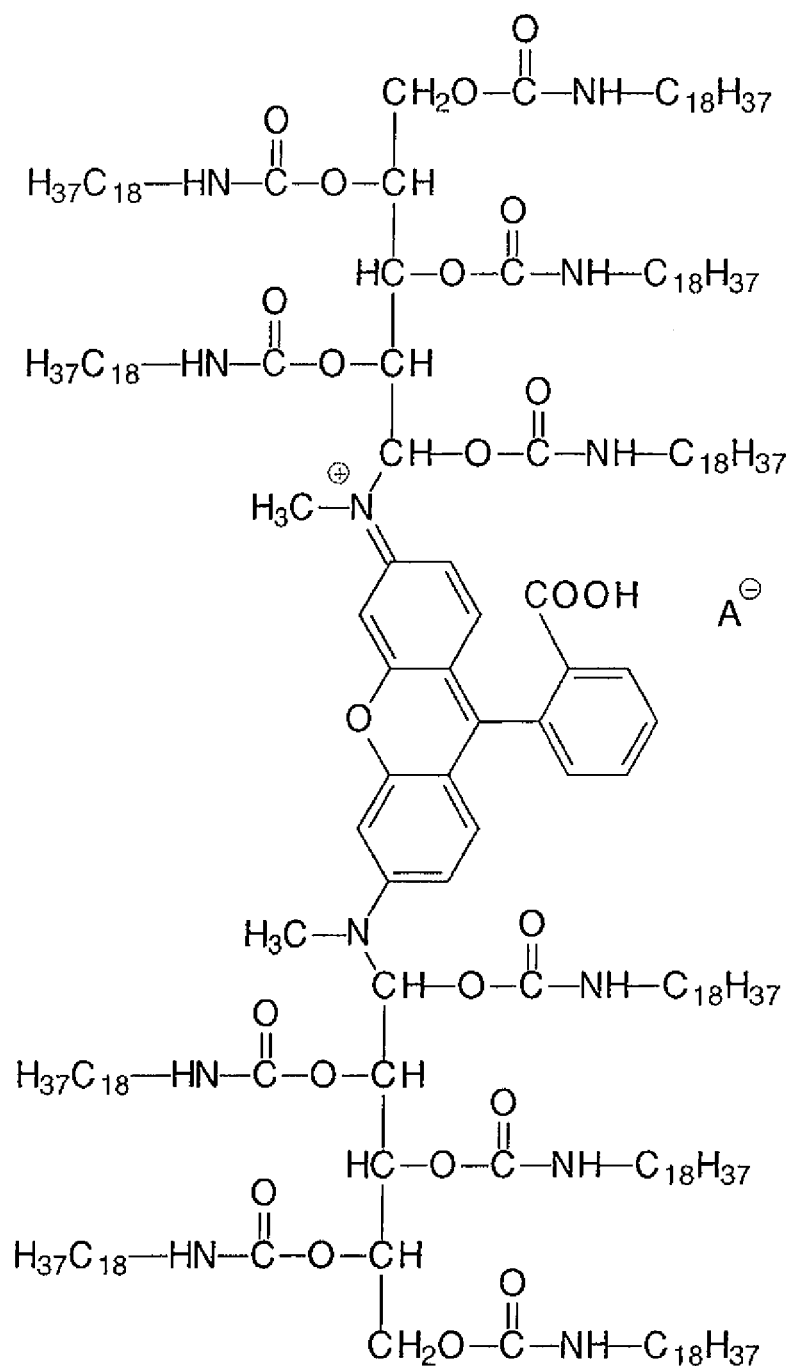


Exemplo VIIC-1

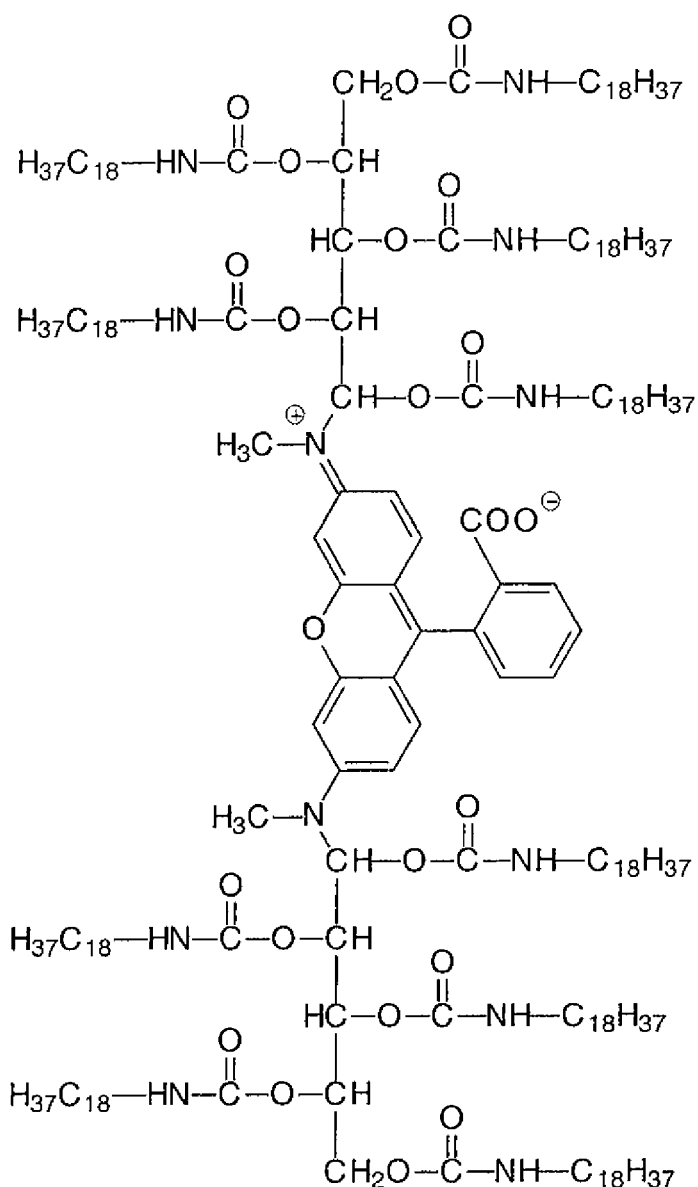
- 5 10 gramas do produto obtido no Exemplo VC são adicionados a 45 gramas de octadecilisocianato a 120°C , após o que 4 gotas de catalisador de dibutilestanhodilaurato são adicionadas e a reação é agitada e aquecida até o desaparecimento do pico de isocianato na IV ser observado. A rodamina de deca-uretano é despejada em latas de alumínio e acredita-se
- 10 que seja da fórmula



Acredita-se que a forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

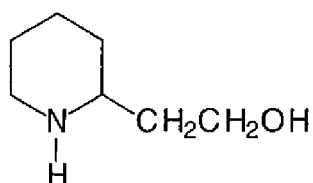


na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula



Exemplo VIII B

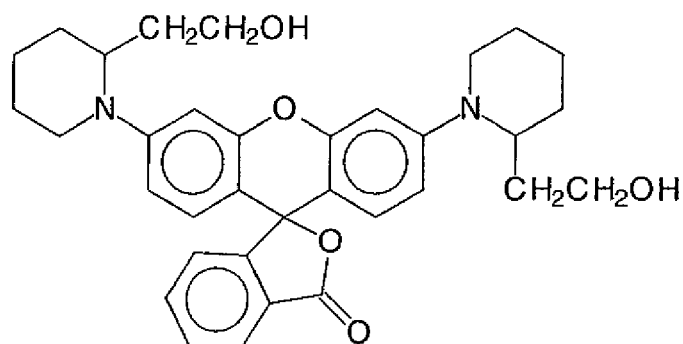
O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que o etanol de 2-piperidina, da fórmula



- foi empregado em lugar da diestearil amina. O etanol de 2-piperidina estava
 5 presente em uma quantidade de 2,5 moles de etanol de 2-piperidina para
 cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco
 foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e um mol de

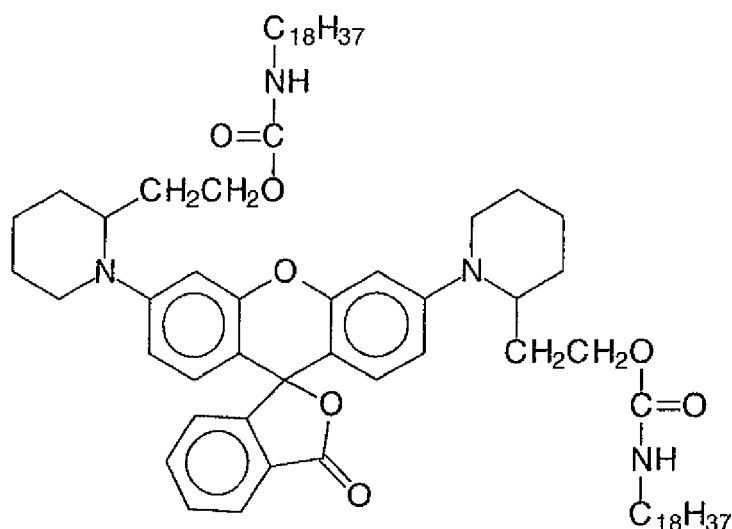
óxido de cálcio foi empregado por cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente era N-metil pirrolidona em lugar de tetrametileno sulfona, e a mistura de reação foi aquecida para 160°C durante 24 horas. O produto de reação foi então despejado em água e filtrado e lavado com água. Acredita-se

5 que o produto era da fórmula

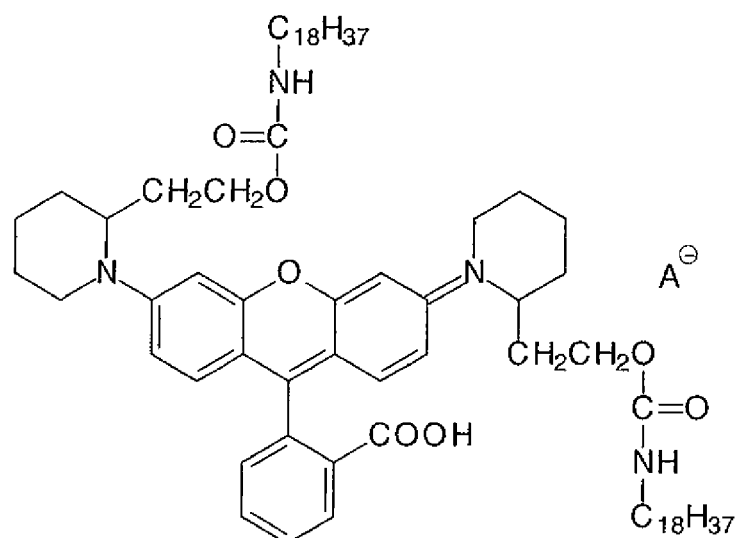


Exemplo VIIC-1

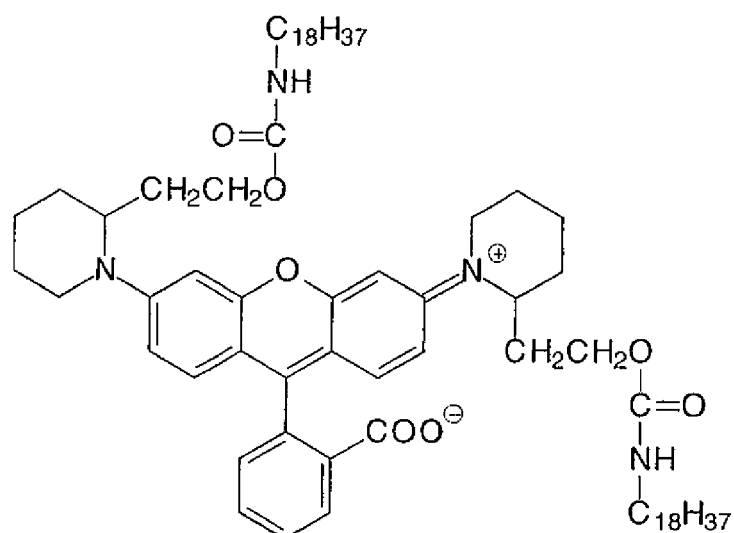
10 10 gramas do produto obtido no Exemplo VIB são adicionados a 10,7 gramas de octadecilisocianato a 120°C, após o que 1 gota de catalisador de dibutilestanhodilaurato é adicionada e a reação é agitada e aquecida até o desaparecimento do pico de isocianato na IV ser observado. A rodamina de di-uretano é despejada em latas de alumínio e acredita-se ser da fórmula



Acredita-se que forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

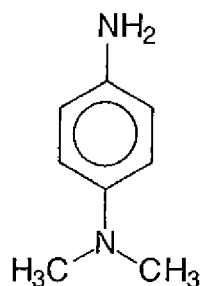


na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula



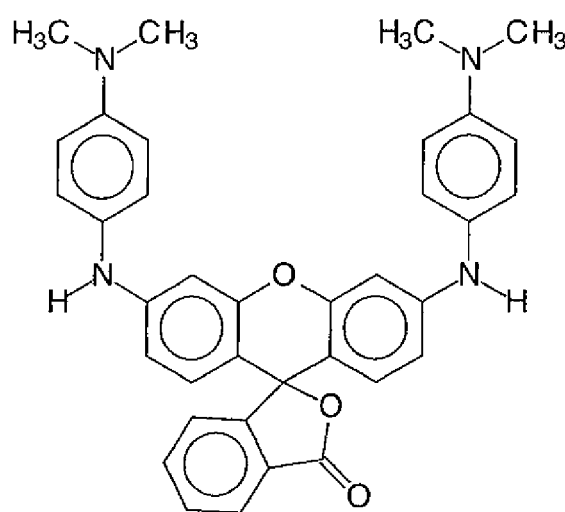
Exemplo IXB

- O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que a N,N-dimetil-
5 1,4-fenileno diamina, da fórmula

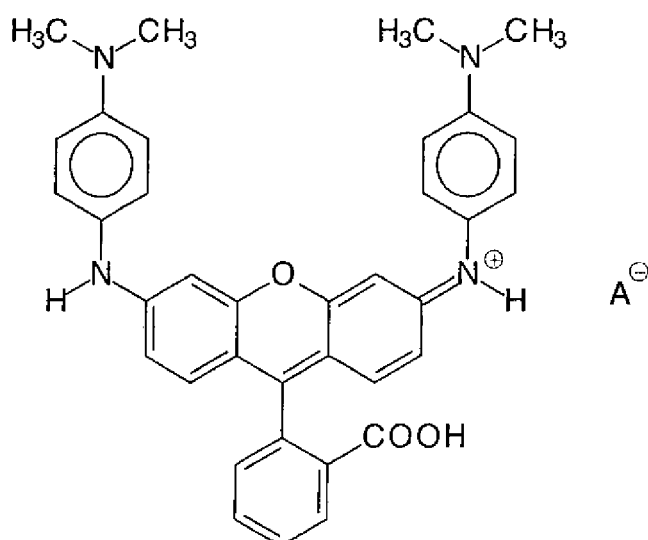


foi empregada em lugar de diestearil amina. A N,N-dimetil-1,4-fenileno dia-

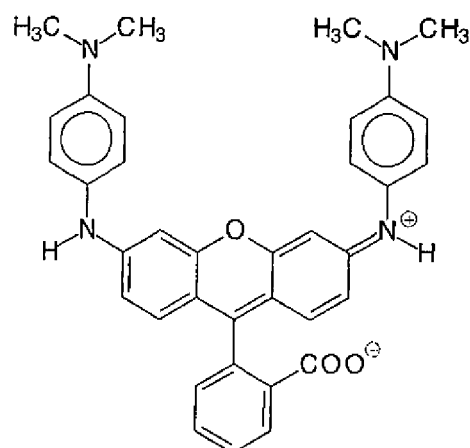
mina estava presente em uma quantidade de 2,5 moles de N,N-dimetil-1,4-fenileno diamina para cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e 1 mol de óxido de cálcio foi empregado a cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente foi a N-metil pirrolidona em lugar de tetrametilenossulfona, e a mistura de reação foi aquecida para 140°C durante 48 horas. O produto de reação foi então despejado em água e filtrado e lavado com água. Acredita-se que o produto fosse da fórmula



Acredita-se que forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

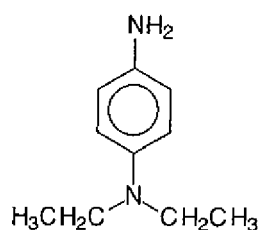


na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula

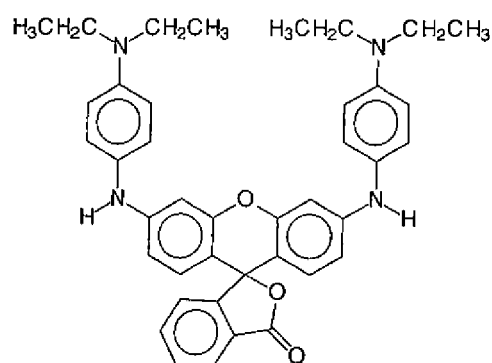


Exemplo XB

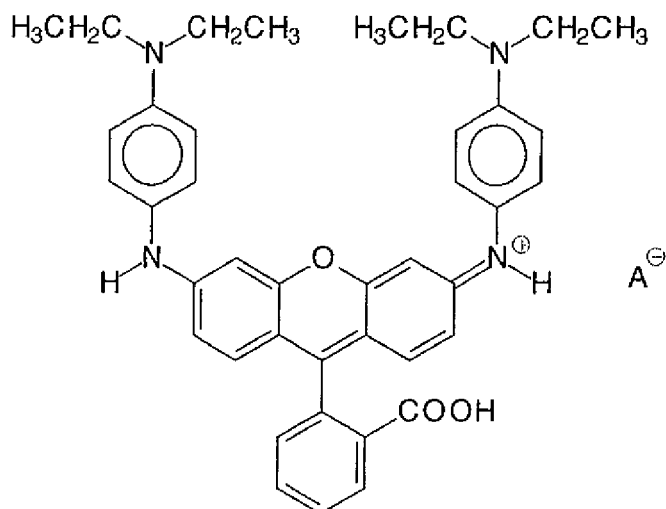
O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que N,N-dietil-1,4-fenileno diamina da fórmula



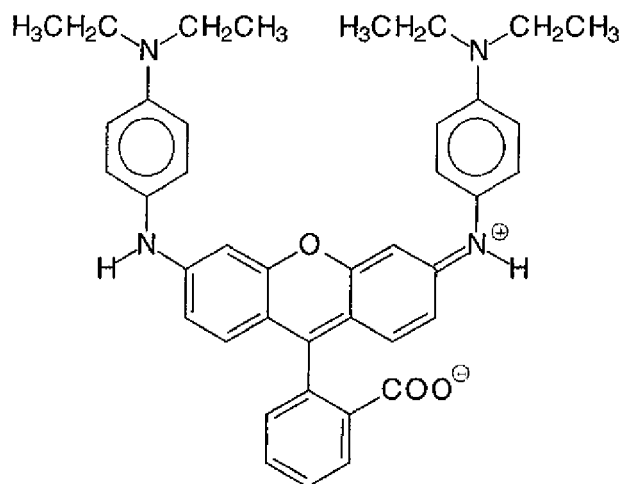
foi empregada em lugar da diestearil amina. A N,N-dietil-1,4-fenileno diami-
 5 na estava presente em uma quantidade de 2,5 moles de N,N-dietil-1,4-fenileno diamina para cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e 1 mol de óxido de cálcio foi empregado para cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente era a N-metil pirrolidona em lugar da tetra-
 10 metilenossulfona, e a mistura de reação foi aquecida para 150°C durante 96 horas. O produto de reação foi então despejado em água e filtrado e lavado com água. Acredita-se que o produto fosse da fórmula



Acredita-se que forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

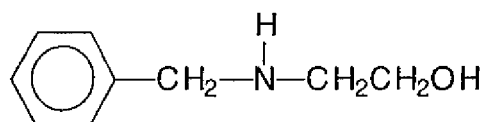


na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula



5 Exemplo XIB

O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que N-benziletanolamina da fórmula

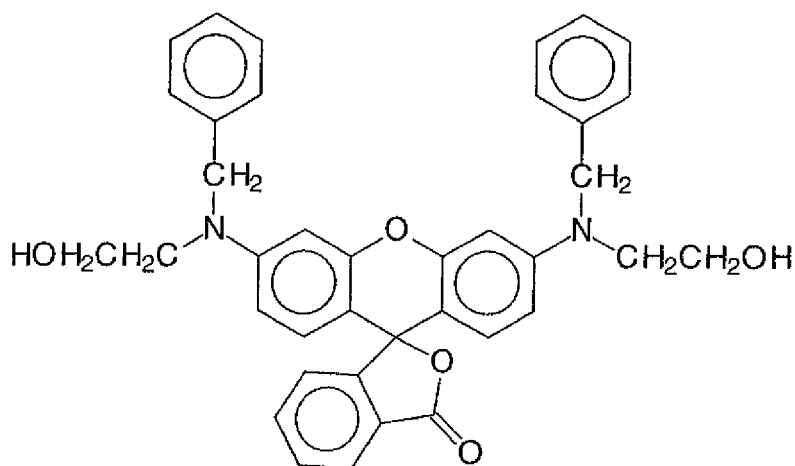


foi empregado em lugar de diesteraril amina. A N-benziletanolamina foi empregada em uma quantidade de 2,5 moles de N-benziletanolamina para cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco

foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e 1 mol de óxido de cálcio foi empregado para cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente era a dimetil formamida em lugar de tetrametilenossulfona, e a mistura de reação foi aquecida para 150°C durante 48 horas.

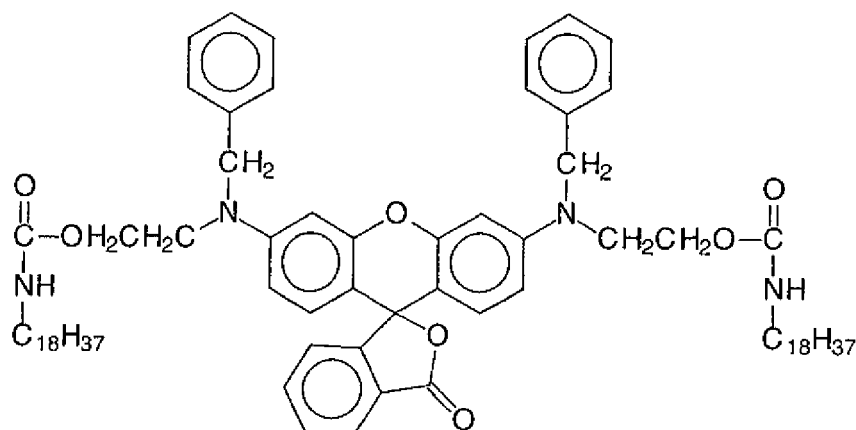
5 Exemplo XIC

O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo IXB, exceto que o produto foi despejado em metanol e EDTA suficiente foi empregado para remover todos os íons de Zn^{2+} e Ca^{2+} . Acredita-se que o produto purificado fosse da fórmula

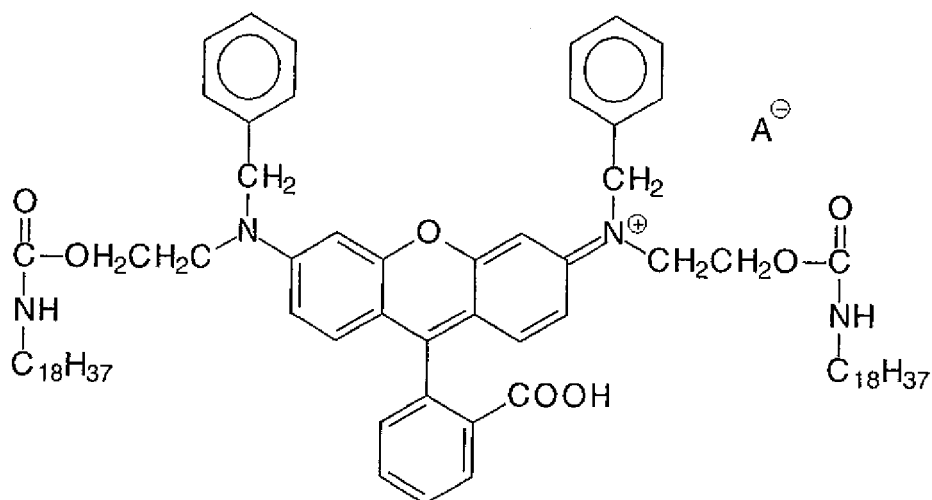


10 Exemplo XIC-1

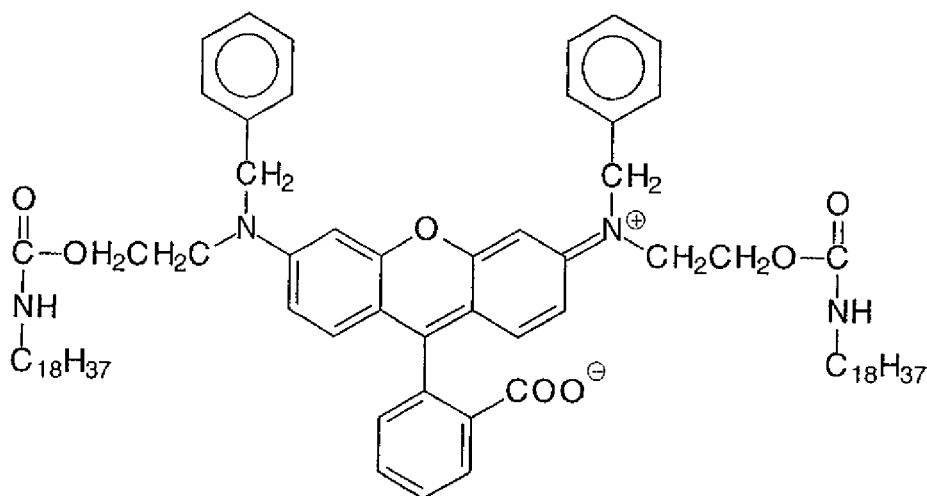
10 gramas do produto obtido no Exemplo IXC são adicionados a 9,9 gramas de octadecilisocianato a 120°C, após o que 1 gota de catalisador de dibutilestanhodilaurato é adicionada e a reação é agitada e aquecida até o desaparecimento do pico de isocianato na IV ser observado. A rodamina de di-uretano é despejada em latas de alumínio e acredita-se ser da fórmula



Acredita-se que forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

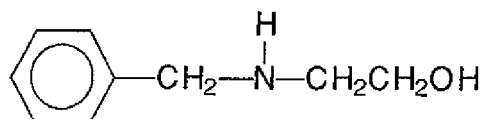


na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula



5 Exemplo XIIB

O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que N-benziletanolamina da fórmula

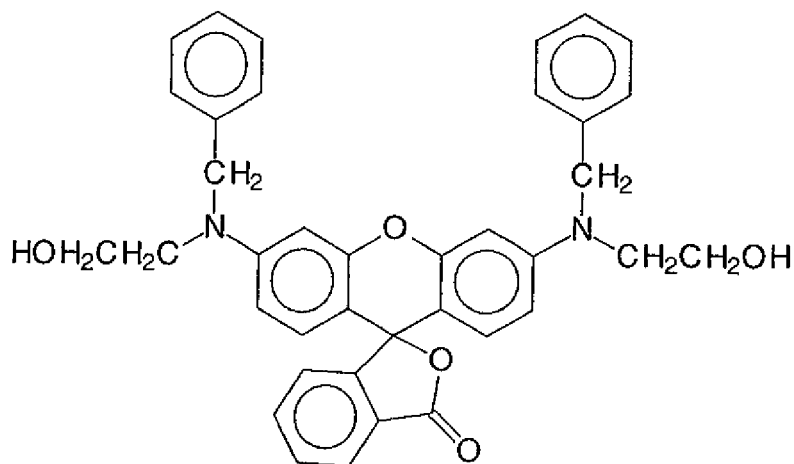


foi empregada em lugar da diestearil amina. A N-benziletanolamina estava presente em uma quantidade de 10 moles de N-benziletanolamina a cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e 1 mol de óxido

de cálcio foi empregado para cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente foi o excesso de N-benziletanolamina em lugar de tetrametilenossulfona, e a mistura de reação foi refluxada em um banho de óleo durante 48 horas, seguido por destilação do excesso de amina.

5 Exemplo XIIC

O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo XB, exceto que o produto foi despejado em metanol e EDTA suficiente foi empregado para remover todos os íons de Zn^{2+} e Ca^{2+} . Acredita-se que o produto purificado fosse da fórmula

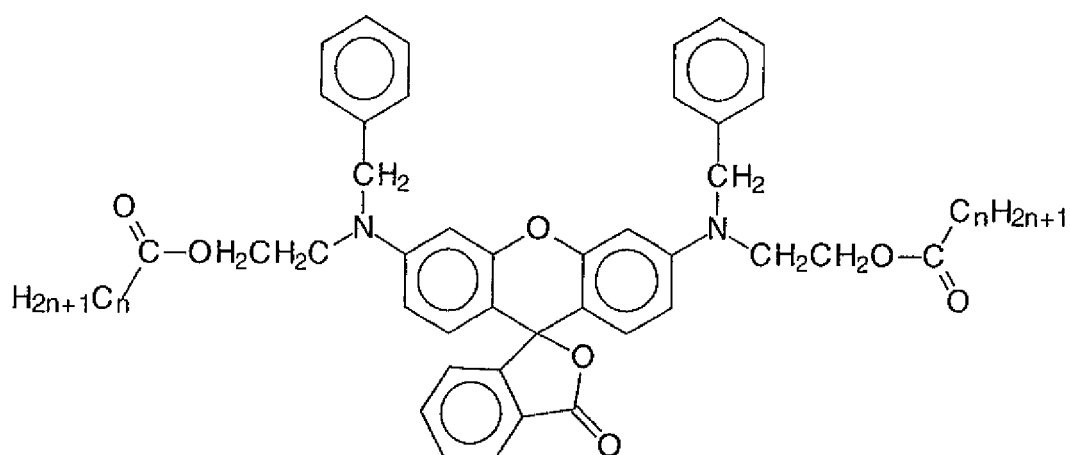


10 Exemplo XIIC-1

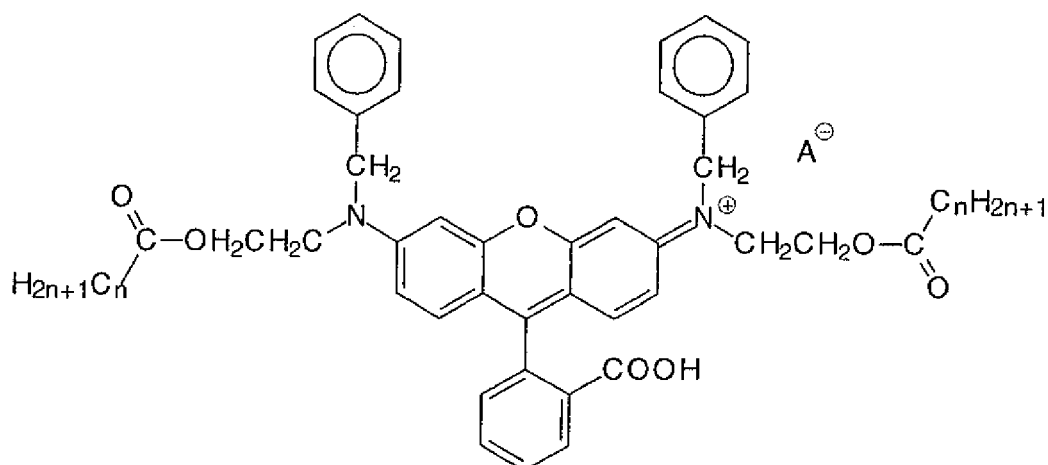
Em um frasco de reação de vidro são combinados 10 gramas do produto obtido no Exemplo XC, 29,8 gramas de UNICID® 700 (um material contendo ácido carboxílico da fórmula $RCOOH$, onde R é um grupo alquila linear tendo uma média de 50 átomos de carbono, também contendo outros

15 materiais de cera não funcionalizada em uma quantidade de até 25 por cento em peso, 152 gramas de xileno e 0,6 grama de ácido para-toluenossulfônico. Os materiais são misturados e aquecidos a uma temperatura de refluxo de $143^{\circ}C$. Após 72 horas, a reação é completada. A mistura de reação é então resfriada para $40^{\circ}C$ e filtrada. A torta de filtro é ressus-

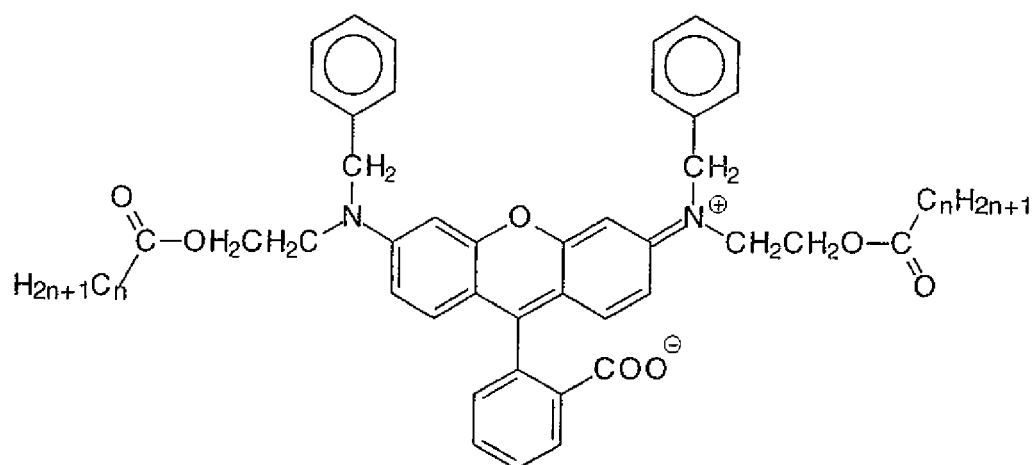
20 pensa e filtrada duas vezes mais em metanol para remover o xileno residual. A torta de filtro é então secada em ar em temperatura ambiente. Acredita-se que esta torta de filtro contenha um colorante da fórmula



onde n tem um valor médio de 50. Acredita-se que a forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula



na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que a forma híbrida deste colorante seja da fórmula

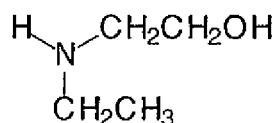


5

Exemplo XIII B

O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que 2-(etilami-

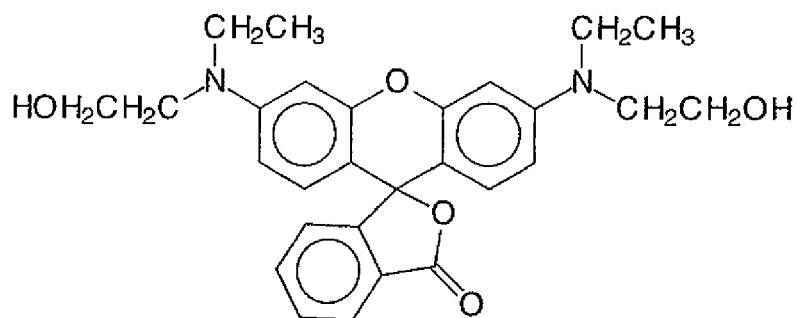
no)etanol da fórmula



- foi empregado em lugar de diestearil amina. O 2-(etilamino)etanol estava presente em uma quantidade de 20 moles de 2-(etilmino)etanol por cada um mol de diclorofluoresceína. Além disso, 2 moles de cloreto de zinco foram empregados para cada um mol de diclorofluoresceína e um mol de óxido de cálcio foi empregado para cada um mol de diclorofluoresceína, o solvente era o excesso de 2-(etilamino)etanol em lugar de tetrametilenossulfona, e a mistura de reação foi refluxada em um banho de óleo durante 24 horas, seguido por destilação do excesso de amina.

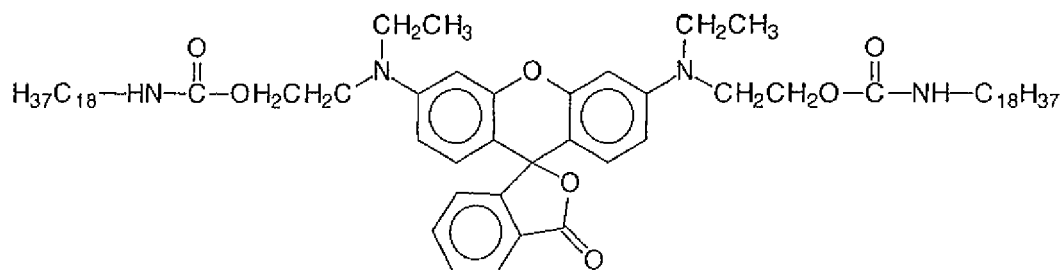
10 Exemplo XIIIC

O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo XIB exceto que o produto foi despejado em metanol e EDTA suficiente foi adicionado para remover todos os íons de Zn^{2+} e Ca^{2+} . Acredita-se que o produto purificado fosse da fórmula

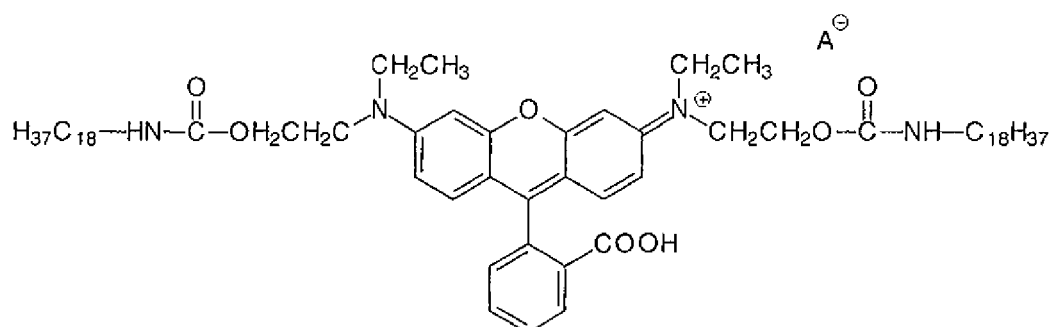


15 Exemplo XIIIC-1

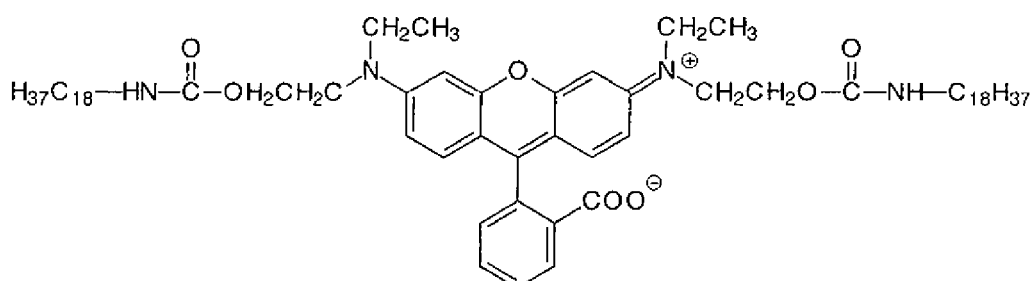
- 10 gramas do produto obtido no Exemplo XIC são adicionados a 12,5 gramas de octadecilisocianato a 120°C , após o que 1 gota de catalisador de dibutilestanhodilaurato é adicionada e a reação é agitada e aquecida até o desaparecimento do pico de isocianato na IV ser observado. A diuretano rodamina é despejada em latas de alumínio e acredita-se que seja da fórmula



Acredita-se que a forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante seja da fórmula

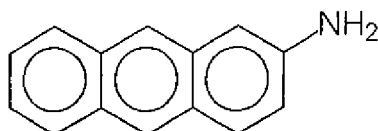


onde A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que forma híbrida deste colorante seja da fórmula

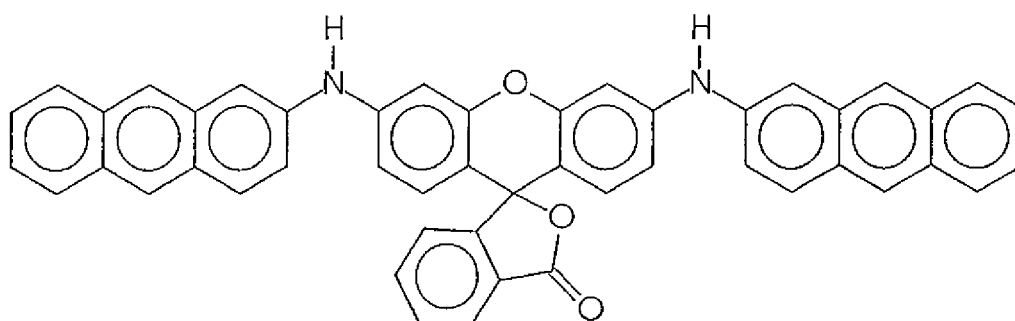


5 Exemplo XIVB

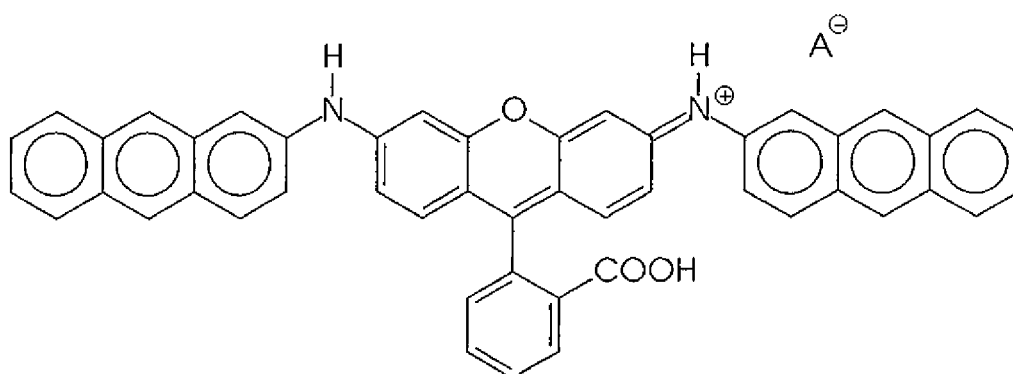
O processo do Exemplo IB foi repetido exceto que 2-aminoantraceno (obtido de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), da fórmula



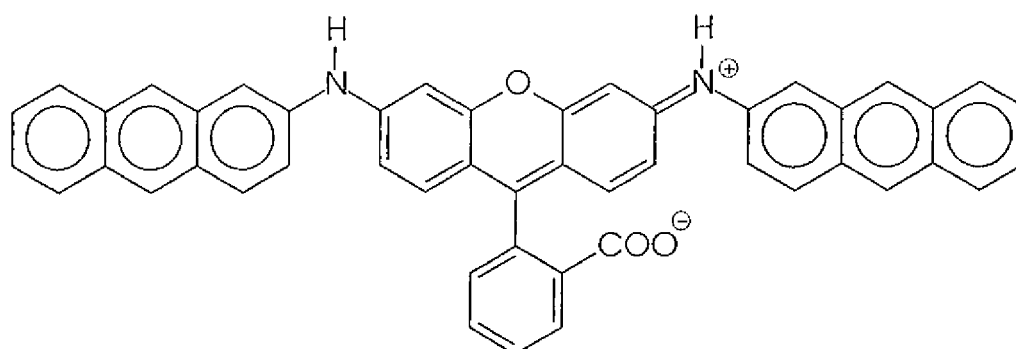
foi empregado no lugar de diestearil amina. O 2-aminoantraceno estava presente em uma quantidade de 2,05 moles de 2-aminoantraceno para cada um mol de diclorofluoresceína. Acredita-se que o produto era da fórmula



A forma de anel aberto, ou protonada, ou de base livre deste colorante acredita-se que seja da fórmula



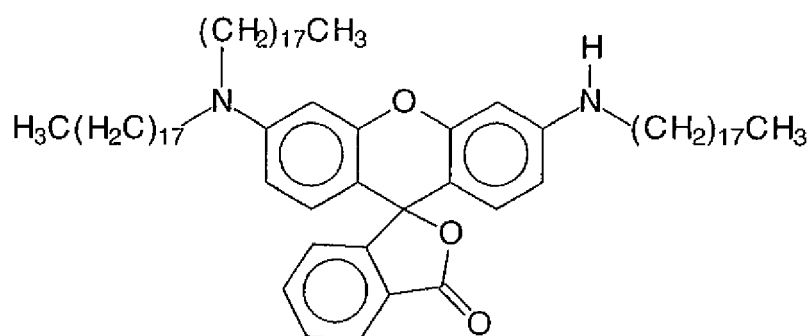
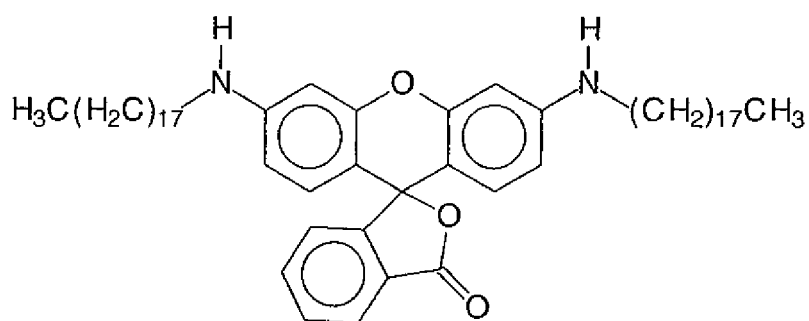
na qual A é o ânion correspondente ao ácido empregado para a protonação. A forma zwitteriônica deste colorante acredita-se que seja da fórmula



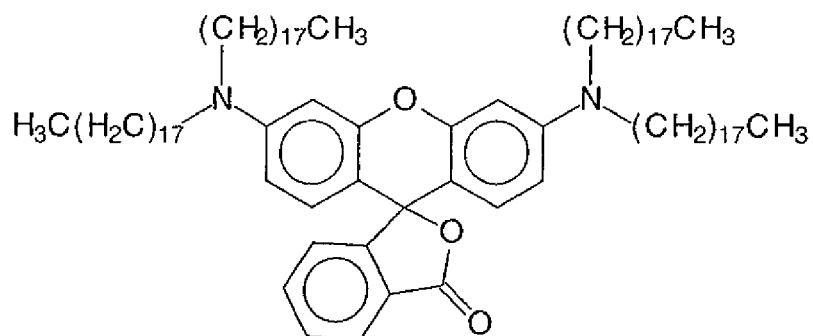
5 Exemplo XVB

O processo de Exemplo IB foi repetido exceto que uma mistura de estearil amina e diestearil amina foi empregada em lugar de diestearil amina. A estearil amina estava presente em uma quantidade de 1,02 moles de estearil amina por cada um mol de diclorofluoresceína, e a diestearil amina estava presente em uma quantidade de 1,02 moles de diestearil amina por cada um mol de diclorofluoresceína.

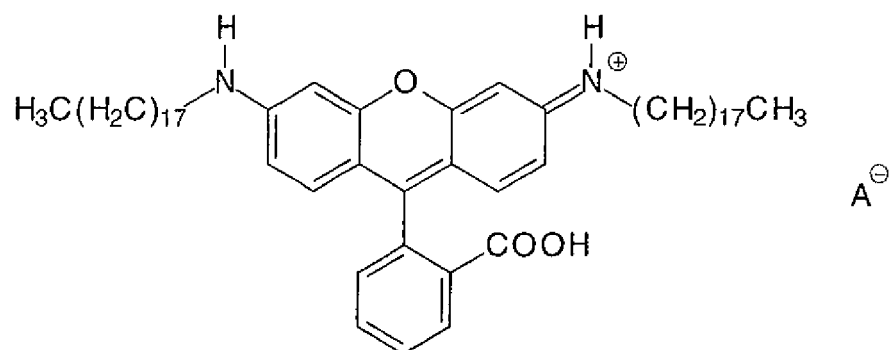
O processo de Exemplo IC foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo XIIB. Acredita-se que o produto purificado era uma mistura de compostos das fórmulas

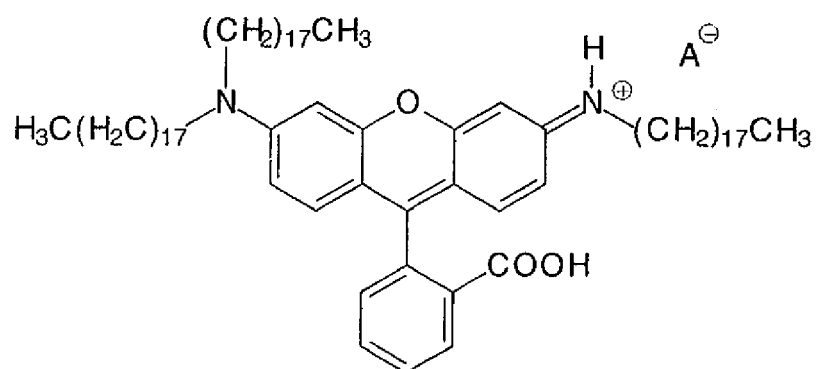


e

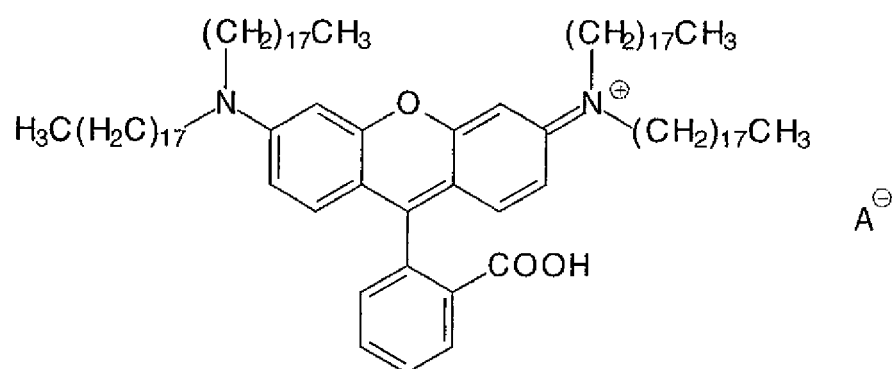


- 5 Acredita-se que as formas de anel aberto, ou protonada ou de base livre destes colorantes sejam das fórmulas, respectivamente,

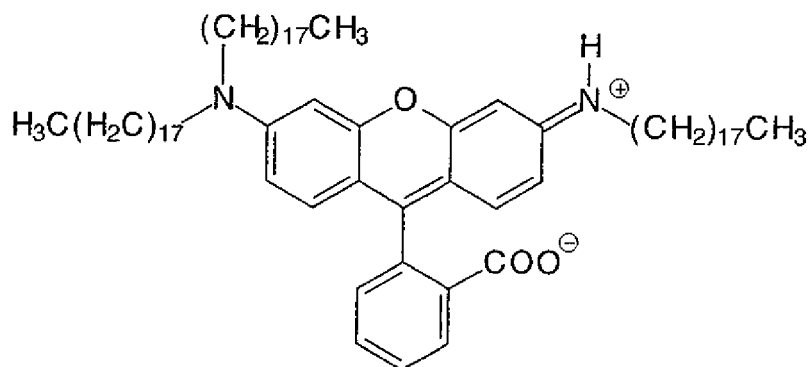
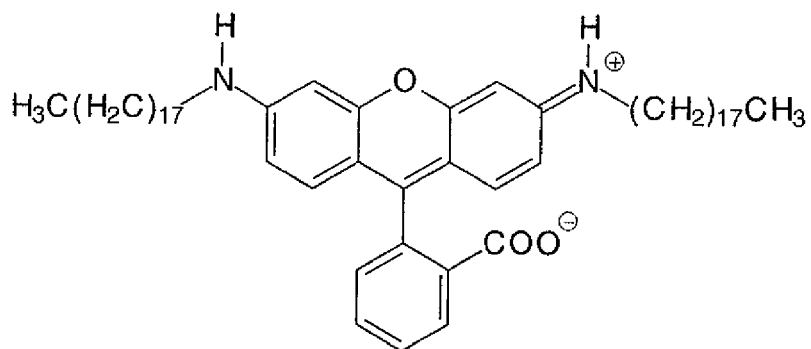




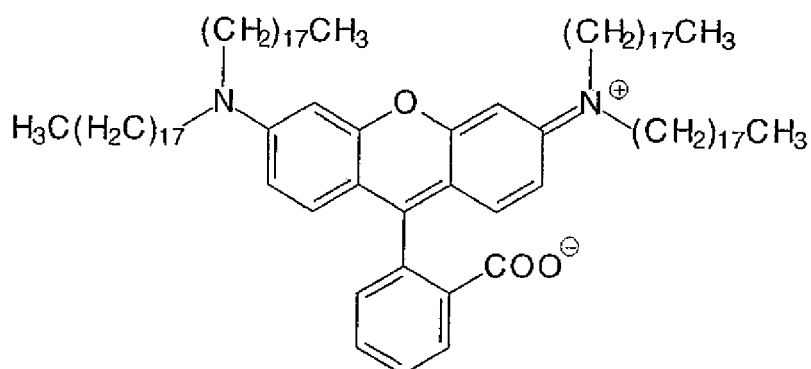
e



onde A é o ânion correspondente ao ácido empregado para protonação. Acredita-se que as formas híbridas destes colorantes sejam das fórmulas, respectivamente,



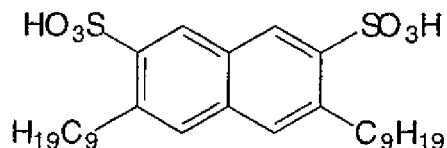
e

Exemplo XVD

O processo de Exemplo ID foi repetido empregando-se o produto obtido no Exemplo XIIC.

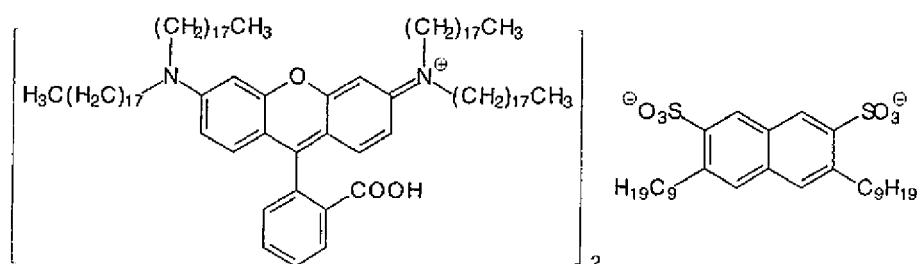
5 Exemplo XVI

Os processos de Exemplos IA até IC foram repetidos. A seguir, à solução do colorante de tetraestearila purificado de anel fechado em MIBK foi adicionado um aduzido de dissulfonato de naftaleno da fórmula



(ácido dinonilnaftaleno dissulfônico, 50% em peso em isobutanol, NACURE®

- 10 155, em uma quantidade estequiométrica de 2 moles de aduzido de sulfonato de naftaleno por cada um mol de colorante de tetraestearila. A solução foi agitada até uma cor magenta desenvolver-se totalmente. A seguir, a solução foi transferida para um frasco de fundo redondo de 2 litros equipado com dispositivo de destilação, e a MIBK foi destilada. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. Em temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um tanto dura,
- 15 de cor magenta escura/vermelha, que acredita-se ser da fórmula



Preparação e Teste de Tinta

Exemplo XVII

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Cálcio

O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 80,3 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 400 gramas de tolueno, e 3,5 gramas de CaCl_2 foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

10 Exemplo XVIII

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Bismuto

O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 100,2 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 600 gramas de tolueno, e 8,2 gramas de BiCl_3 foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XIX

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Estanho

20 O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 100 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 1.000 gramas de MIBK, e 8,8 gramas de SnCl_2 em um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 2 litros foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À
25 temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XX

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Ferro

O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 32,4 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 400 gramas de MIBK, e 1,6 grama de FeCl_2 foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado

endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XXI

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Cobre

- 5 O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 35 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 400 gramas de MIBK, e 1,83 grama de CuCl_2 foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco
- 10 dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XXII

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Alumínio

- O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 32,7 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 400 gramas de
- 15 MIBK, e 1,13 gramas de AlCl_3 foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XXIII

- 20 Preparação de Colorante de Tetraestearila de Níquel

- O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 5,5 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 100 gramas de MIBK, e 0,53 gramas de acetato de níquel II ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transfe-
- 25 rido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XXIV

Preparação de Colorante de Tetraestearila "Laked" Fosfotungstênico-Molibdênico

- 30 O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 34,1 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 400 gramas de MIBK, 13,1 gramas de ácido fosfotungstênico, e 5,6 gramas de ácido fosfo-

molibdênico foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto era uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

5 Exemplo XXV

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Titânio

O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 24,3 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 250 gramas de tolueno, e 0,9 grama de cloreto de titânio IV foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Exemplo XXVI

Preparação de Colorante de Tetraestearila de Cromo

O processo do Exemplo I foi repetido exceto que 25,2 gramas do cromogênio de tetraestearila purificada de anel fechado, 250 gramas de MIBK, e 1,04 grama de cloreto de cromo III foram empregados. O produto, uma cera ligeiramente viscosa quando aquecida, foi transferido para uma jarra e deixado endurecer. À temperatura ambiente, o produto ficou uma cera um pouco dura de cor magenta/vermelha intensa.

Os processos dos Exemplos XVII até XXVI são repetidos porém substituindo-se os cromogênios preparados nos Exemplos II até XVI pelo cromogênio preparado no Exemplo I. Acredita-se que resultados similares sejam observados.

25 Preparação e Teste de Tinta

Exemplo XXVII

Preparação de Colorante Secundário

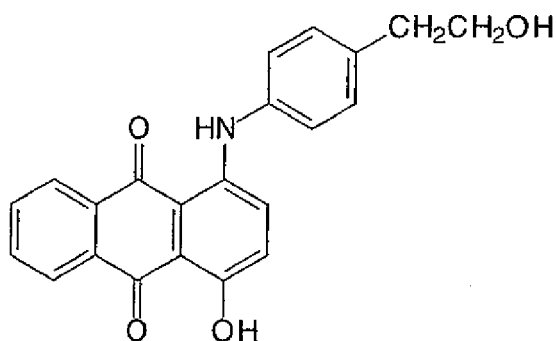
Parte 1

Um colorante magenta secundário foi preparado como segue.

Em um frasco de reação de vidro foram combinados 73 gramas de quinizarina sublimada, 49 gramas de leucoquinizarina, 66 gramas de etanol de 4-aminobenzeno, 31 gramas de ácido bórico, e 780 gramas de meta-

nol. Os materiais foram misturados e aquecidos até o solvente refluxar a 66°C.

Após 16 horas de refluxo a reação foi completada, tendo gerado um colorante substituído por álcool da fórmula

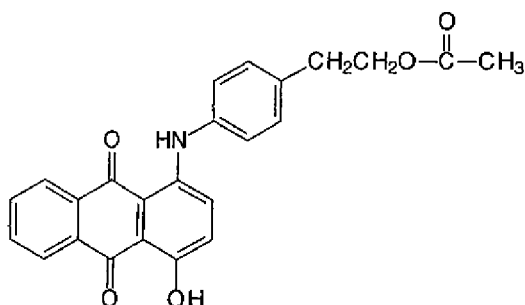


5 A mistura de reação foi resfriada e filtrada. A torta de filtro do produto foi secada ao ar em temperatura ambiente.

A resistência espectral do colorante substituído foi determinada empregando-se um procedimento espectrofotográfico com base na medição do colorante em solução dissolvendo-se o colorante em tolueno e medindo-se a absorbância empregando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer
10 Lambda 2S UV/VIS. A resistência espectral do colorante substituído por álcool foi medida como 21.000 ml de Unidades de Absorbância por grama em absorção $\lambda_{\max}$, indicando uma pureza de 80 por cento.

Parte 2

Em um frasco de reação de vidro foram combinados 8 gramas
15 do colorante substituído por álcool preparado na Parte 1 deste Exemplo, 68 gramas de ácido acético glacial, 13 gramas de ácido propiônico, e 2,3 gramas de anidrido acético. Os materiais foram misturados e aquecidos até uma temperatura de refluxo de 121°C. Após 4 horas de refluxo, a reação foi completada e a mistura de reação continha um colorante substituído por
20 acetato de etila da fórmula

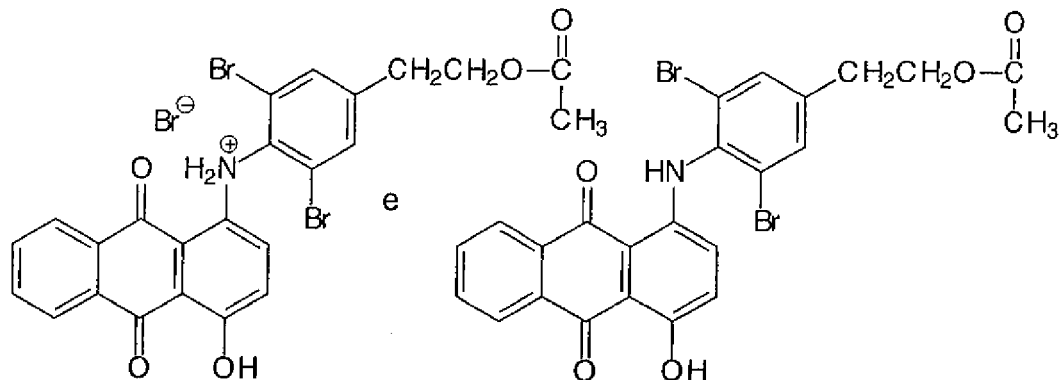


Parte 3

91 gramas da mistura de reação contendo o colorante substituído por acetato de etila de Parte 2 deste Exemplo foram carregados em um frasco de reação de vidro. A mistura foi resfriada para um mínimo de 30°C.

- 5 Ao mesmo tempo que misturando, 9 gramas de bromo foram adicionados à mistura em uma taxa tal que a temperatura permaneceu abaixo de 40°C. A mistura foi então aquecida para 40°C. Após 24 horas de mistura a reação foi completada.

- A mistura de reação foi então resfriada bruscamente em 234 gramas de água desionizada e deixada resfriar em temperatura ambiente. A mistura de reação foi então filtrada. A torta de filtro foi ressuspensa e filtrada duas vezes em água desionizada para remover a maior parte do ácido acético residual. A torta de filtro foi então secada em um forno a 60°C. Esta torta de filtro continha uma mistura de colorantes substituídos por acetato de etila brominado das fórmulas



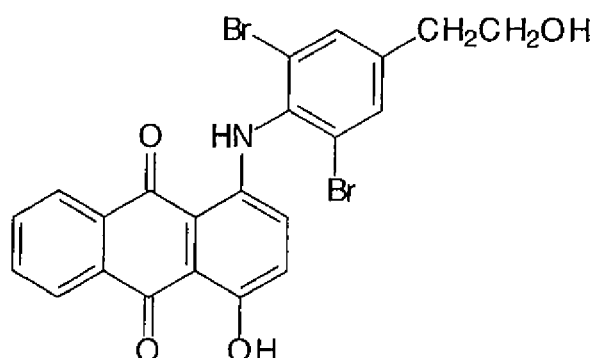
- A resistência espectral do colorante substituído por acetato de etila brominado foi determinada empregando-se um procedimento espectrofotográfico com base na medição do colorante em solução dissolvendo-se o colorante em tolueno e medindo-se a absorbância empregando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS. A resistência espectral do colorante substituído por acetato de etila brominado foi medida como 15.000 ml de Unidades de Absorbância por grama em absorção $\lambda_{\max}$. Esta resistência espectral indicou uma pureza de 60 por cento.

Parte 4

- 25 Em um frasco de reação de vidro foram combinados 18 gramas

da mistura do colorante substituído por acetato de etila brominado e seu sal preparado na Parte 3 deste Exemplo, 72 gramas de N-metil-2-pirrolidona, 4 gramas de hidróxido de sódio, e 4 gramas de água desionizada. Os materiais foram misturados e aquecidos para 60°C. Após 3 horas a reação foi completada.

A mistura de reação foi então resfriada bruscamente em 234 gramas de água desionizada e deixada resfriar em temperatura ambiente. O ácido acético glacial foi adicionado até a solução atingir um pH entre 6 e 7. A mistura de reação foi então filtrada. A torta de filtro foi ressuspensa e filtrada duas vezes em água desionizada para remover a maioria da N-metil-2-pirrolidona residual. A torta de filtro foi então secada em um forno a 60°C. Esta torta de filtro continha um colorante substituído por álcool brominado da fórmula



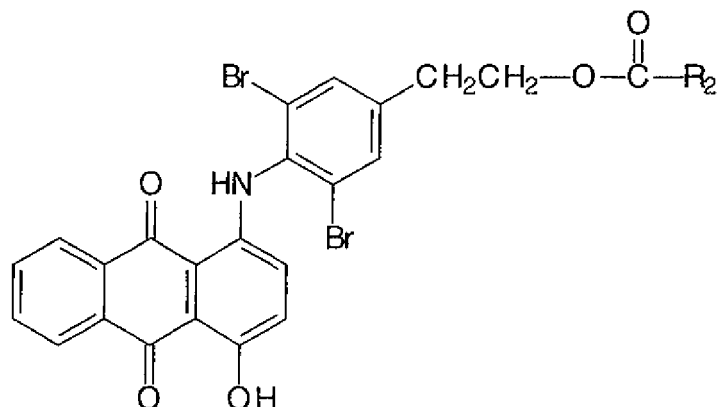
A resistência espectral do colorante substituído por álcool brominado foi determinada empregando-se um procedimento espectrofotográfico com base na medição do colorante em solução dissolvendo-se o colorante em uma mistura igual de tolueno e tetraidrofurano e medindo-se a absorbância empregando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS. A resistência espectral do colorante substituído por álcool brominado foi medida como 16.000 ml de Unidades de Absorbância por grama em absorção $\lambda_{\max}$. Esta resistência espectral indicou uma pureza de 60 por cento.

Parte 5

Em um frasco de reação de vidro foram combinados 16 gramas do colorante substituído por álcool brominado preparado na Parte 4 deste

Exemplo, 31 gramas de UNICID® 700 (um material contendo ácido carboxílico da fórmula R_2COOH onde R_2 é um grupo alquila linear tendo uma média de 50 átomos de carbono, também contendo outros materiais de cera não funcionalizada em uma quantidade de até 25 por cento em peso, 152 gramas de xileno, e 0,6 grama de ácido para-toluenossulfônico. Os materiais foram misturados e aquecidos até uma temperatura de 143°C. Após 7 horas, a reação foi completada.

A mistura de reação foi então resfriada para 40°C e filtrada. A torta de filtro foi ressuspensa e filtrada duas vezes mais em metanol para remover xileno residual. A torta de filtro foi então secada ao ar em temperatura ambiente. Esta torta de filtro continha um colorante da fórmula



onde R_2 é um grupo alquila linear tendo uma média de 50 átomos de carbono.

A resistência espectral do colorante foi determinada empregando-se um procedimento espectrofotográfico com base na medição do colorante em solução dissolvendo-se o colorante em uma mistura igual de tolueno e tetraidrofurano e medindo-se a absorbância empregando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS espectrofotômetro. A resistência espectral do colorante foi medida como 5.000 ml de Unidades de Absorbância por grama em absorção λ_{max} . Esta resistência espectral indicou uma pureza de 40 por cento.

Composições de tinta contendo os colorantes dos Exemplos IF e XVII até XXVI, e, para propósitos de comparação, Solvente Red 172 de n-butila comercialmente disponível (n-BuSR172; UNIGRAPH Red 1900), Sol-

vente Red 49 comercialmente disponível (SR49; um colorante de rodamina), e um colorante compreendendo o cromogênio do Exemplo ID (o referido cromogênio não sendo parte de um composto de metal de acordo com a presente invenção) foram preparadas tal como segue.

- 5 Tinta A-1: Em um béquer de aço inoxidável foram combinados 153,22 gramas de cera de polietileno (PE655, da fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{50}\text{CH}_3$), 39,72 gramas de cera de estearil estearamida (KEMAMIDE® S-180), 62,99 gramas de uma resina de tetraamida obtida da reação de um equivalente de diácido de dímero com dois equivalentes de etileno diamina e UNICID® 700
- 10 (um derivado de ácido carboxílico de um álcool de cadeia longa), preparado tal como descrito no Exemplo 1 da Patente U.S. Nº 6.174.937, 39,76 gramas de uma resina de uretano obtida da reação de dois equivalentes de álcool de hidroabietila de ABITOL® E e um equivalente de diisocianato de isofo-
- 15 na, preparado tal como descrito no Exemplo 1 da Patente U.S. Nº 5.782.966, 27,02 gramas de uma resina de uretano que foi o aducto de três equivalentes de isocianato de estearila e um álcool com base em glicerol, preparado tal como descrito no Exemplo 4 da Patente U.S. Nº 6.309.453, e 0,65 grama do antioxidante NAUGUARD® 445. Os materiais foram derreti-
- 20 dos juntos a uma temperatura de 135°C em um forno, e em seguida misturados por agitação em um manto de temperatura controlada a 135°C durante 0,2 hora. A esta mistura foram em seguida adicionados 12,31 gramas do colorante preparado tal como descrito no Exemplo IF e 6,70 gramas de um colorante magenta secundário (preparado tal como descrito nas Partes 1 a 5 deste Exemplo). Após agitação durante 2 horas adicionais, a tinta ma-
- 25 genta deste modo formada foi filtrada por meio de um aparelho MOTT® aquecido empregando-se papel filtro de Nº 3 Whatman sob uma pressão de 103,42 KPa (15 libras por polegada quadrada). A tinta de mudança de fase filtrada foi despejada em moldes e deixada solidificar para formar bastões de tinta. A tinta de mudança de fase magenta desse modo preparada exibiu
- 30 uma viscosidade de 10,80 centipoise tal como medido por um viscosímetro "cone-plate" Rheometrics a 140°C, e uma intensidade espectral de 1.279 mililitros de absorbância por grama em 550 nanômetros, determinada pelo

emprego de um processo espectrofotográfico com base na medição do corante em solução por dissolução da tinta sólida em n-butanol e medição da absorvância empregando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 2S UV/VIS.

- 5 Tinta A-2: A tinta A-2 foi preparada de uma maneira similar àquela empregada para preparar a Tinta A-1 empregando-se uma formulação diferente para a composição de tinta tal como descrito na tabela abaixo. As propriedades da Tinta A-2 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-1. Os pontos de fusão de 84°C e 105°C foram medidos por calorimetria de varredura diferencial empregando-se um calorímetro DuPont 2100. A tinta A-2 teve uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 19°C. Tal como mostrado na tabela, a diferença predominante entre a Tinta A-1 e a Tinta A-2 é a concentração relativa do colorante na tinta.
- 10
- 15 Tinta A-3: A tinta A-3 foi preparada de uma maneira similar àquela empregada para preparar a Tinta A-1 porém empregando-se uma formulação diferente para a composição de tinta tal como descrito na tabela abaixo. As propriedades da Tinta A-3 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-1 e a Tinta A-2. Tal como mostrado na tabela, a diferença predominante entre a Tinta A-3 e as Tintas A-1 e A-2 é a concentração relativa mais elevada do corante na tinta. Como resultado, a intensidade espectral da Tinta A-3 é também mais elevada do que aquelas das Tintas A-1 e A-2, sugerindo solubilidade muito boa do colorante descrito no Exemplo IF no veículo de tinta.
- 20
- 25 Tintas B-1 e B-2: As tintas B-1 e B-2 foram preparadas de uma maneira similar àquela empregada para preparar a Tinta A-1 porém empregando-se o colorante do Exemplo XVII no lugar do colorante do Exemplo IF. Suas formulações estão descritas na tabela abaixo. As propriedades da Tinta B-1 e Tinta B-2 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para as Tintas A-1 e A-2. Tal como mostrado na tabela, a diferença predominante entre a Tinta B-1 e a Tinta B-2 é a concentração relativa do colorante na tinta.
- 30

Tinta C: A tinta C foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XVIII foi empregado no lugar do colorante do Exemplo IF. As propriedades da Tinta C foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a

5 Tinta A-1.

Tintas D-1 e D-2: As tintas D-1 e D-2 foram preparadas pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XIX foi empregado no lugar do colorante do Exemplo IF. As propriedades da Tinta D-1 e Tinta D-2 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos,

10 tais como aqueles empregados para a Tinta A-1.

Tinta E: A tinta E foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XX foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta E foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-

15 1.

Tinta F: A tinta F foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XXI foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta F foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-

20 1.

Tinta G: A tinta G foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XXII foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta G foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta

25 A-1.

Tinta H: A tinta H foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XXIII foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta H foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta

30 A-1.

Tinta I: A tinta I foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo XXIV foi empregado no lugar da

tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta I foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-1.

5 Tinta J: A tinta J foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo **XXV** foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta J foram obtidas empregando-se os mesmos métodos tal como aqueles empregados para a Tinta A-1.

10 Tinta K: A tinta K foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que o colorante do Exemplo **XXVI** foi empregado no lugar da tintura do Exemplo IF. As propriedades da Tinta K foram obtidas empregando-se os mesmos métodos tal como aqueles empregados para a Tinta A-1.

15 Tinta Comparativa 1: Uma tinta foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que no lugar do colorante do Exemplo IF, os comercialmente disponíveis SR 49 e ácido dodecil benzeno sulfúrico (DDBSA, Bio-soft S-100) foram empregados. As propriedades da Tinta Comparativa 1 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-1.

20 Tinta Comparativa 2: Uma tinta foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 exceto que no lugar do colorante do Exemplo IF, um colorante compreendendo o cromogênio do Exemplo ID (o referido cromogênio não sendo parte de um composto de metal de acordo com a presente invenção) e ácido de dodecil benzeno sulfúrico (DDBSA, Bio-soft S-
25 100) foram empregados. As propriedades da Tinta Comparativa 2 foram obtidas empregando-se os mesmos métodos, tais como aqueles empregados para a Tinta A-1.

Tinta Comparativa 3: Uma tinta foi preparada pelo processo descrito para a Tinta A-1 incluindo a preparação do colorante do Exemplo
30 IF, exceto que em vez de empregar o cromogênio do Exemplo ID, o Solvente Red 49 comercialmente disponível foi empregado como o cromogênio para preparar o colorante de zinco resultante. As propriedades da Tinta

- Comparativa 3 foram obtidas empregando-se os mesmos, métodos tais como aqueles empregados para a Tinta A-1. Uma vez que foi constatado que a intensidade espectral da tinta não filtrada era mais elevada do que aquela da tinta filtrada, a quantidade real de colorante relativa do colorante é de fato menor do que aquela listada na seguinte tabela de formulação. Por esse motivo, o colorante descrito no Exemplo Comparativo 3 tem solubilidade muito menor do que aquela do colorante descrito no Exemplo A; acredita-se que a melhor solubilidade do colorante nas Tintas A-1 até A-3 pode ser atribuída aos grupos alquila longa no cromogênio comparada àquela do Solvente Red 49 comercialmente disponível.

As seguintes tabelas resumem as composições das várias tintas e as quantidades de ingredientes (números de porcentagem em peso dados nas tabelas) nestas:

	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C
colorante do Exemplo IF	3,56	5,04	6,28	---	---	---
colorante do Exemplo XVII	---	---	---	3,98	3,55	---
colorante do Exemplo XVIII	---	---	---	---	---	3,55
POLYWAX	44,36	44,15	43,41	44,06	45,38	45,38
Tetraamida	19,10	17,81	17,56	18,91	18,47	18,47
S-180	11,51	13,76	13,42	12,55	11,78	11,78
Resina de Uretano 1*	11,51	9,75	9,84	10,53	11,13	11,13
Resina de Uretano 2**	7,82	7,45	7,41	7,86	7,56	7,56
2º colorante magenta	1,94	1,83	1,87	1,92	1,94	1,94
NAUGUARD 445	0,19	0,19	0,20	0,19	0,19	0,19
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Resina de uretano com base em ABITOL E

- 15 ** Resina de uretano com base em álcool de glicerol

	D-1	D-2	E	F	G	H
Colorante do Exemplo XIX	3,51	3,55	---	---	---	---
Colorante do Exemplo XX	---	---	3,55	---	---	---
Colorante do Exemplo XXI	---	---	---	3,55	---	---
Colorante do Exemplo XXII	---	---	---	---	3,54	---

	D-1	D-2	E	F	G	H
Colorante do Exemplo XXIII	---	---	---	---	---	3,55
POLYWAX	43,30	45,38	45,89	45,58	46,89	45,38
Tetraamida	19,96	18,47	18,15	18,34	17,54	18,47
S-180	13,02	11,78	11,91	11,83	12,17	11,78
Resina de Uretano 1*	10,30	11,13	10,94	11,05	10,57	11,13
Resina de Uretano 2**	7,81	7,56	7,43	7,51	7,18	7,56
2º colorante magenta	1,91	1,94	1,94	1,94	1,93	1,94
NAUGUARD 445	0,20	0,19	0,19	0,20	0,18	0,19
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Resina de uretano com base em ABITOL E

** Resina de uretano com base em álcool de glicerol

	I	J	K	1	2	3
colorante do Exemplo XXIV	3,55	---	---	---	---	---
colorante do Exemplo XXV	---	3,55	---	---	---	---
colorante do Exemplo XXVI	---	---	3,54	---	---	---
colorante SR 49	---	---	---	0,46	---	---
colorante do Exemplo ID	---	---	---	---	2,61	---
colorante Zn-SR 49	---	---	---	---	---	0,75
POLYWAX	45,38	45,38	46,26	45,67	40,16	45,58
Tetraamida	18,47	18,47	17,93	19,04	17,82	21,35
S-180	11,79	11,78	1,01	13,17	19,38	13,20
Resina de Uretano 1*	11,13	11,13	10,80	10,68	12,47	9,00
Resina de Uretano 2**	7,56	7,56	7,34	8,09	4,26	8,00
2º colorante magenta	1,94	1,94	1,94	1,91	2,03	1,92
DDABS	---	---	---	0,80	1,10	---
NAUGUARD 445	0,19	0,19	0,18	0,20	0,18	0,20
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Resina de uretano com base em ABITOL E

** Resina de uretano com base em álcool de glicerol

5 As tintas magentas desse modo preparadas foram sucessivamente impressas em papel HAMMERMILL LASERPRINT® com uma im-

pressora XEROX® PHASER 860, a qual usa um processo de impressão no qual a tinta é primeiro esguichada em um padrão de forma de imagem sobre um membro de transferência intermediário seguido pela transferência do padrão de forma de imagem do membro de transferência intermediário para um substrato de gravação final. As imagens de campo sólido com uma resolução de 450 dpi x 600 dpi foram geradas a partir da impressora, e seus dados de espaço de cor foram obtidos em um Colorímetro ACS® Spectro Sensor® II de acordo com os métodos de avaliação estipulados em ASTM 1E805 (Standard Practice of Instrumental Methods of Color ou Color Difference Measurements of Materials) empregando-se os padrões de calibragem apropriados fornecidos pelo fabricante do instrumento. Para propósitos de verificação e quantificação do desempenho colorimétrico total das tintas, dados de avaliação foram reduzidos, por meio de integração de tri-estímulo, seguindo ASTM E308 (Método Padrão para a Computação das Cores de Objetos empregando-se o Sistema CIE) a fim de calcular os valores de CIE-LAB L^* (Claridade), a^* (vermelhidão - tom esverdeado), e b^* (tom amarelado - tom azulado) de CIE 1976 para cada amostra de tinta de mudança de fase.

Outro tipo de amostra impressa foi gerado em papel HAMMERMILL LASERPRINT® empregando-se um Revisor de Impressão K. Neste método, as tintas testadas foram dissolvidas em um dispositivo de placas de impressão à temperatura de 150°C. Uma barra de rolo ajustada com o papel foi, em seguida rolada sobre a placa contendo a tinta dissolvida em sua superfície. A tinta no papel foi resfriada, resultando em três imagens separadas de blocos retangulares. O bloco mais intensamente colorido continha a maior quantidade de tinta depositada no papel, e foi por esse motivo empregado para obter-se as medições de valores de cor.

Amostras impressas das tintas magentas igualmente da impressora XEROX PHASER® e do Revisor K foram avaliadas quanto a características de cor, as quais são relatadas nas tabelas abaixo. Como é evidente, os valores de $L^*a^*b^*$ do CIE para tintas produzidas com colorantes de acordo com a presente invenção representam uma tinta impressa de tom bem magento. As tabelas abaixo listam a viscosidade (η , centipoise) das tintas a

140°C, a intensidade espectral em n-butanol

(SS, $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a absorbância máxima (Lambda max, λ_{max} , nm) das tintas, o ponto de transição vítrea (T_g , °C), os pontos de fusão (p.f., °C, tal como medido por DSC), e as coordenadas de cor $L^*a^*b^*$ do CIE das impressões feitas empregando-se ou a impressora XEROX PHASER® 860 ou o Revisor K:

	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C
η	10,80	10,62	10,79	10,62	10,76	10,65
SS	1279	1619	2095	1187	1102	1157
λ_{max}	550	550	550	549	552	558
T_g	---	18,4	17,7	---	---	---
p.f.	---	84,3, 104,6	83,9, 104,8	---	---	---
L^* (860)	55,0	48,4	49,1	71,46	---	63,07
a^* (860)	75,1	80,2	83,7	48,88	---	60,10
b^* (860)	-39,1	-34,6	-40,9	-31,05	---	-33,04
L^* (K-P)	60,9	---	52,06	---	68,49	64,95
a^* (K-P)	59,6	---	74,14	---	44,62	48,47
b^* (K-P)	-31,3	---	-40,93	---	-22,36	-27,18

--- = não medido

	D-1	D-2	E	F	G	H
η	10,75	10,44	10,67	10,67	10,58	10,65
SS	1203	1262	1418	1255	12,91	810
λ_{max}	558	556	558	549	556	548
T_g	---	---	---	---	---	---
p.f.	---	---	---	---	---	---
L^* (860)	61,14	---	---	---	---	---
a^* (860)	64,00	---	---	---	---	---
b^* (860)	-34,56	---	---	---	---	---
L^* (K-P)	---	64,11	55,76	59,42	56,09	63,56
a^* (K-P)	---	50,15	51,16	51,41	57,85	45,14
b^* (K-P)	---	-27,9	-30,26	-32,17	-31,78	-28,69

--- = não medido

	I	J	K	1	2	3
η	10,77	10,60	10,75	10,77	10,54	10,36
SS	887	1082	1115	1279	1328	909
$\lambda_{\max}$	553	554	552	555	552	543
T_g	---	---	---	21,2	---	---
p.f.	---	---	---	82,7, 103,6	---	---
L^* (860)	---	---	---	54,0	50,1	---
a^* (860)	---	---	---	76,8	69,1	---
b^* (860)	---	---	---	-41,3	-37,2	---
L^* (K-P)	56,64	67,58	63,14	60,9	56,3	---
a^* (K-P)	57,97	35,64	43,36	68,0	59,3	---
b^* (K-P)	-33,52	-21,41	-28,36	-42,7	-32,5	---

--- = não medido

- Os valores de cor nas tabelas acima indicam que os colorantes das Tintas A até K podem ser empregados em tintas de dissolução quente com cor bem magenta como evidenciado pelos valores a^* e b^* das impressões. Como evidenciado nas tabelas, a Tinta A pode exibir cor magenta com uma saturação maior do que aquela da Tinta Comparativa 1, a qual foi fabricada a partir do SR 49 comercialmente disponível, que foi considerado como sendo um colorante magenta brilhante. Em contraste ao colorante SR 49 comercial, o qual normalmente necessita de um ácido relativamente forte, tal como DDBSA para desenvolver sua cor em uma base de tinta, os colorantes nas Tintas A até K desta invenção apresentam cor magenta razoavelmente forte sem um revelador ácido. Embora não sendo limitado a qualquer teoria particular, acredita-se que o papel de desenvolvimento de cor nas tintas desta invenção foi desempenhado pelo íon de metal nos colorantes. Boas solubilidades de tintura dos colorantes nas Tintas A até G e J até K desta invenção em bases de tinta testadas são demonstradas pelas cargas de tintura muito elevadas e correspondente intensidade espectral muito elevada das tintas.

Exemplo XXVIII

Teste de Estabilidade Térmica

A degradação do colorante pode levar a um desbotamento ou mudança de cor indesejável como resultado da reação de decomposição do colorante em uma tinta. Este fenômeno pode adversamente afetar a qualidade ou consistência da cor das impressões das tintas se o colorante não é termicamente estável. A estabilidade térmica dos colorantes nas Tintas A até K de acordo com esta invenção foi comparada ao colorante SR 49 na Tinta Comparativa 1 monitorando-se alterações de cor das impressões a partir de suas tintas cozidas.

Em um método, as tintas foram aquecidas em jarras de vidro continuamente em um forno a 140°C, seguido por amostragem e impressão das tintas em papel HAMMERMILL LASERPRINT® empregando-se um Revisor K, e finalmente avaliação das alterações de cor das impressões das tintas experimentadas como uma função do tempo. As alterações de cor das impressões resultantes foram monitoradas pelos valores CIELAB e expressas por Delta E relativo aos valores CIELAB iniciais. A alteração de cor de cada amostra foi determinada de acordo com os métodos descritos aqui acima para a obtenção dos valores CIELAB. As alterações de cor foram determinadas seguindo o ASTM D2244-89 (Standard Test Method for Calculation de Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates) ($\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$). Os resultados para estas tintas são mostrados nas tabelas abaixo. Como os dados nas tabelas indicam, as Tintas A-1 até C-1 e a Tinta K contendo os colorantes de acordo com a presente invenção demonstraram melhor estabilidade de cor do que a Tinta Comparativa 1 contendo o SR 49 comercial.

Tinta	0	1	3	5	10	18
A-1	0,0	1,8	4,0	6,1	14,6	---
B-2	0,0	0,7	1,4	2,5	4,4	---
C	0,0	0,5	2,0	2,6	---	11,6
D-2	0,0	0,9	2,9	5,5	9,1	---
E	0,0	3,1	13,0	19,5	25,6	---

Tinta	0	1	3	5	10	18
F	0,0	6,3	14,0	21,5	39,4	---
G	0,0	3,2	6,9	8,3	16,0	---
H	0,0	2,7	6,2	11,4	23,8	---
I	0,0	1,6	3,9	7,6	16,6	---
J	0,0	5,2	10,7	15,6	26,6	---
K	0,0	1,7	3,7	8,0	11,6	---
1	0,0	2,2	3,7	6,4	10,7	---

valores de ΔE para várias tintas aquecidas a 140°C para o número indicado de dias

--- = não medido

- Em outro método, um teste de estabilidade térmica foi realizado aquecendo-se continuamente as tintas de teste em uma impressora a 136°C e avaliando-se a alteração de cor das impressões como uma função do tempo (referido como o teste de "No-standby"). As alterações de cor das impressões resultantes foram monitoradas por valores CIELAB e expressas por Delta E relativo ao valores CIELAB iniciais. A alteração de cor de cada amostra foi determinada de acordo com os métodos descritos aqui acima para a obtenção dos valores CIELAB. As alterações de cor foram determinadas seguindo-se o ASTM D2244-89 (Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates) ($\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$). Os resultados para as Tintas testadas foram como segue:

Tempo de envelhecimento (dias)	A-1	A-2	B-1	C	D-1	1
0	0	0	0	0	0	0
0,3	0,8	0,4	1	1,8	0,6	2,2
0,5	1,6	0,5	1,4	1,7	1	3,7
1	2	0,7	1,5	3,5	3,7	6
2	2,2	1,5	3,4	5,7	7,9	8,4
3	3,8	1,7	3,2	6,3	12	11
4	4,4	2,5	4,1	---	---	14

Tempo de envelhecimento (dias)	A-1	A-2	B-1	C	D-1	1
5	5,1	2,9	4	---	---	16
6	6,3	3,7	5,2	---	---	17
7	7	4	4,4	---	---	18
8	8,6	4,7	5,1	11	34	20
9	8,1	5,4	5,9	14	38	21
10	8,4	6,2	6,6	16	40	21
11	8,5	6,7	6,7	15	40	22
12	8,6	7,4	7,5	---	---	24
13	8,2	7,7	8,3	19	44	25
14	8,5	8,1	9	20	45	26

valores de ΔE para várias tintas aquecidas a 140°C para o número indicado de dias

--- = não medido

Exemplo XXIX

5 Avaliação Qualitativa de Desempenho de Impressão Digital na Impressão de Tinta Magenta

Todas as tintas testadas foram submetidas a um teste qualitativo quanto à resistência da impressão digital à temperatura ambiente. Este teste prosseguiu em três etapas: impressão das tintas, exposição das impressões a uma mistura de ingredientes de loção de mão e óleos de manuseio, e finalmente uma comparação das várias tintas contra uma referência após um período de 5 dias.

O estudo foi realizado inicialmente pela impressão das tintas em Papel Hammermill de tamanho A, incluindo 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, e 90% de cobertura por folha. Cada folha foi dedicada a uma tinta apenas. Para este propósito, a tinta foi impressa em orientação de retrato em oito áreas retangulares, medindo aproximadamente 8" x 1,25" -- com cada listra representando um tipo de cobertura. Três impressões idênticas foram geradas por tinta em uma resolução particular, e duas resoluções -- 355 x 464 dpi, e 600 x 600 dpi -- foram comparadas para cada tinta. Os grupos impressões

incluiram uma tinta de referência, contra a qual as tintas experimentais foram comparadas nas duas resoluções.

Depois que a impressão foi concluída, as tintas foram expostas a uma mistura de óleo de manuseio e loção de mão. Para este propósito, uma pessoa de teste aplicou em duas etapas subseqüentes uma loção de mão as suas mãos, e secou o excesso de loção com uma toalha. Em seguida, a pessoa suavemente tocou nas tintas impressas no lado direito de uma impressão particular, iniciando na listra de 90% de cobertura -- e prosseguiu em um movimento descendente até a listra de 20% de cobertura. Mais tarde, o processo foi repetido na mesma impressão com a outra mão, iniciando no lado esquerdo com a listra de 20% de cobertura, e movendo-se para cima em direção a coberturas maiores. Sem renovação da loção de mão, isto foi repetido com a próxima impressão. Depois que a segunda impressão foi exposta aos óleos de manuseio, a pessoa foi instruída para reaplicar loção às mãos da maneira descrita, e prosseguir com as duas impressões seguintes. Quando todas as impressões foram expostas aos óleos de manuseio, as impressões foram depositadas em pastas de papel manilha, por meio das quais cada impressão foi separada da seguinte por uma folha em branco de papel. A pasta foi em seguida armazenada à temperatura ambiente durante 5 dias.

No fim deste período de tempo, as impressões foram removidas das pastas de papel manilha e dispostas em um padrão sistemático em uma mesa suficientemente grande em um ambiente suficientemente claro e uniformemente iluminado. Uma pessoa de teste -- em alguns casos, várias pessoas de teste -- em seguida comparou visualmente as marcas de dedos nas impressões com aquelas observadas nas impressões da tinta de referência. Os observadores foram instruídos para classificar o desempenho da impressão digital qualitativamente em uma escala de -3 a +3, com -3 indicando o pior comportamento, e +3 indicando nenhuma marca de dedo observada. Neste sistema de classificações, o valor ± 0 então indicaria nenhuma diferença de desempenho quando comparadas às impressões da tinta de referência.

As impressões foram também envelhecidas em temperaturas elevadas de 45°C e 60°C além de envelhecimento à temperatura ambiente. A tinta testada de acordo com a presente invenção foi a Tinta A-1 e a tinta de referência foi a Tinta Comparativa 1. Os escores de avaliação foram como segue:

Tinta	Temperatura ambiente	45°C	60°C
A-1	0,7	1,1	1,5
1	0	0	0

Os resultados na tabela acima mostram que as imagens das impressões de Tinta A-1 foram menos afetadas pelos óleos de mão do que aquelas da Tinta Comparativa 1, sugerindo melhor estabilidade de imagem.

Exemplo XXX

10 Teste de Difusão

A Tinta A-2 e a Tinta Comparativa 1 foram testadas quanto à tendência de difusão de seus colorantes. Uma tinta clara foi também preparada da mesma maneira como para a Tinta A-2 porém sem quaisquer colorantes. Este método de avaliação de difusão empregou imagens impressas para testar quanto à capacidade do colorante de um pixel de tinta magenta difundir-se em pixels de tinta incolor próximos que cercavam o pixel de tinta magenta. As impressões de teste foram geradas para conter 20 por cento de pixels magenta individuais cercados por 80 por cento de pixels de tinta clara. As impressões foram analisadas a temperatura ambiente durante vários dias quanto à alteração de cor em geral detectada empregando-se um analisador de imagem de cor, e a resposta foi avaliada como alteração em delta E (ΔE) durante período de tempo prolongado e mostrada na tabela abaixo. A diferença de cor de cada amostra foi determinada de acordo com os métodos descritos aqui acima para a obtenção dos valores CIELAB. As diferenças de cor foram determinadas seguindo-se o ASTM D2244-89 (Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates) ($\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$). Igualmente o papel HAMMERMILL LASERPRINT® e o papel XEROX® 4024 foram empregados, e os resultados de alteração de cor em

termos de ΔE durante período de tempo prolongado foram como segue:

Tempo de Envelhecimento (dias)	HAMMERMILL LASERPRINT®		XEROX® 4024	
	Tinta A-2	Tinta Comparativa 1	Tinta A-2	Tinta Comparativa 1
0	0	0	0	0
0,75	0,1	0,8	0,5	1,2
1,75	0,5	1,4	0,8	1,8
3	0,3	1,5	0,7	2,0
5,1	0,5	1,7	0,9	2,5
6,95	0,6	2,1	0,8	3,0
22	1,4	3,4	1,3	4,3

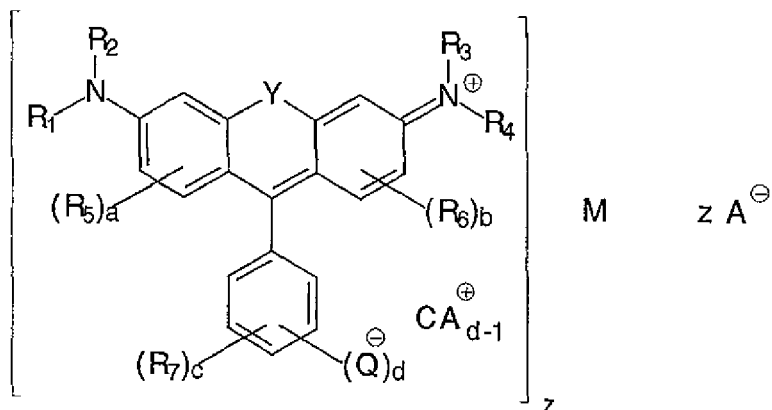
Como os dados indicam, os colorantes examinados tinham todos difundido-se em pixels de base clara circunjacentes, como evidente pela alteração de cor e avaliado como uma alteração em delta E (ΔE). O colorante na Tinta A-2, entretanto, sofreu difusão a um grau significamente menor do que o colorante SR49 comparativo na Tinta Comparativa 1. Estes resultados indicam que o colorante na Tinta A-2 é superior ao colorante SR49 comercial comparativo em sua capacidade quanto à difusão mínima de colorante. Embora não sendo limitado a qualquer teoria particular, acredita-se que os grupos alquila longa do colorante preparado no Exemplo IF desta invenção impediu a mobilidade da molécula de colorante.

Outras modalidades e modificações da presente invenção podem ocorrer para aqueles de ordinária versatilidade na técnica subsequentes a uma revisão da informação apresentada aqui; estas modalidades e modificações, bem como equivalentes destas, estão também incluídas no escopo desta invenção.

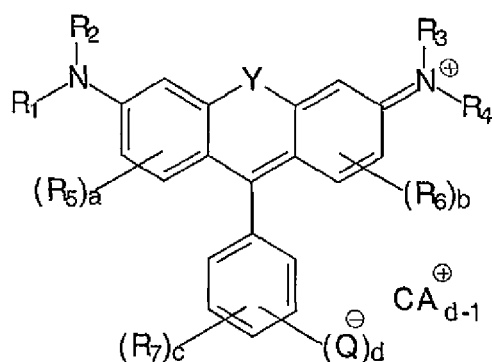
A ordem relacionada de processamento dos elementos ou seqüências, ou o uso de números, letras, ou outras designações por conseguinte, não é pretendida para limitar um processo reivindicado para qualquer ordem exceto como especificado na reivindicação em si.

REIVINDICAÇÕES

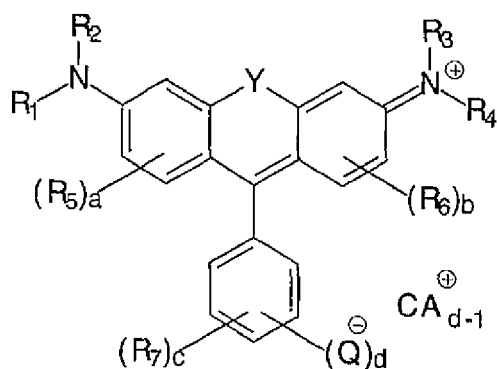
1. Composição de tinta de alteração de fase, caracterizada pelo fato de que compreende um veículo de tinta de alteração de fase e um composto colorante de fórmula:



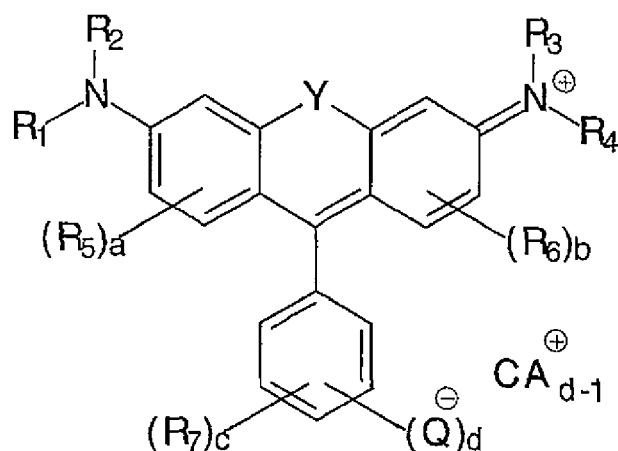
5 onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



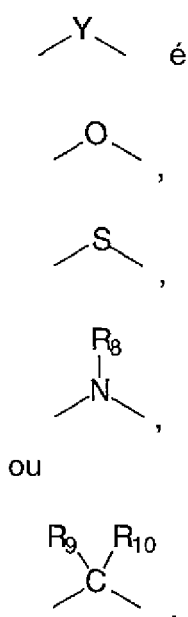
porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio, z é um número inteiro representando o número de



porções de cromogênio associadas com o metal e é pelo menos 2, R_1 , R_2 , R_3 e R_4 cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila, ou
 5 (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem estar unidos entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem estar unidos entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, ou 3, c é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, 3,
 10 ou 4, cada qual R_5 , R_6 , e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrilo, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo
 15 piridínio ou piridina, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfônio ou fosfina, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xx-
 20 xii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 , e R_7 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central,



R_8 , R_9 , e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, contanto que o número de átomos de carbono em $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3 + \text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_6 + \text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_9 + \text{R}_{10}$ seja pelo menos 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4, ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion associado com todos menos um dos grupos Q^- .

2. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase compreende uma monoamida, uma tetra-amida, ou uma mistura destas.

3. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o portador de tinta de mudança de fase compreende (a) estearamida de estearila, (b) uma tetra-amida com base em ácido dímero que é o produto de reação de ácido dímero, diamina de etileno, e ácido esteárico, ou (c) misturas destes.

4. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de mudança de fase compreende (a) estearamida de estearila, (b) uma tetra-amida com base em ácido dímero que é o produto de reação de ácido dímero, diamina de etileno, e um ácido carboxílico tendo pelo menos cerca de 36 átomos de

carbono, ou (c) misturas destes.

5. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o ácido carboxílico tem pelo menos cerca de 40 átomos de carbono, e onde o ácido carboxílico não tem mais do que 200 átomos de carbono.

6. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase compreende um material derivado de isocianato.

7. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase compreende um material derivado de isocianato de uretano, um material derivado de isocianato de uréia, um material derivado de isocianato de uréia/uretano, ou misturas destes.

8. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase compreende uma mistura de uma ou mais amidas e um ou mais materiais derivados de isocianato.

9. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase compreende um ou mais materiais selecionados de parafinas, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de éster, ceras de amida, ácidos graxos, álcoois graxos, amidas graxas, materiais de sulfonamida, resinas *tall-oil*, ésteres de resina, copolímeros de acetato de vinila/etileno, copolímeros de ácido acrílico/etileno, copolímeros de etileno/acetato de vinila/ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico com poliamidas, ionômeros, e misturas destes.

10. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso da tinta e onde o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 99 por cento em peso da tinta.

11. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 50 por cento em peso da tinta, e onde o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 98 por cento em peso da tinta.

12. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 90 por cento em peso da tinta e onde o veículo de tinta de alteração de fase está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 95 por cento em peso da tinta.

13. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta também contém um antioxidante.

14. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o antioxidante está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,01 por cento em peso da tinta, e onde o antioxidante está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 20 por cento em peso da tinta.

15. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta também contém um modificador de viscosidade.

16. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o modificador de viscosidade é uma cetona alifática.

17. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o modificador de viscosidade está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso da tinta e onde o modificador de viscosidade está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 99 por cento em peso da tinta.

18. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta compreende (a) uma cera de polietileno, (b) uma cera de estearamida de estearila, (c) uma tetra-amida com base em ácido dímero que é o produto de reação de ácido dímero, diamina de etileno, e um ácido carboxílico tendo pelo menos cerca de 36 átomos de carbono, (d) uma resina de uretano derivada da reação de dois equivalentes de álcool de hidroabietila e um equivalente de diisocianato de isoforona, (e) uma resina de uretano que é o aduzido de três equivalentes de isocianato de estearila e um álcool com base em glicerol, e (f) um antioxidante.

19. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo de tinta compreende (a) uma cera de polietileno em uma quantidade de pelo menos cerca de 25 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca de 60 por cento em peso da tinta, (b) uma cera de estearamida de esterarila em uma quantidade de pelo menos cerca de 8 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca de 32 por cento em peso da tinta, (c) uma tetra-amida com base em ácido dímero que é o produto de reação do ácido dímero, diamina de etileno, e um ácido carboxílico tendo pelo menos cerca de 36 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos cerca de 10 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca 32 por cento em peso da tinta, (d) uma resina de uretano derivada da reação de dois equivalentes de álcool de hidroabietila e um equivalente de diisocianato de isoforona em uma quantidade de pelo menos cerca de 6 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca de 16 por cento em peso da tinta, (e) uma resina de uretano que é o aduzido de três equivalentes de isocianato de estearila e um álcool com base em glicerol em uma quantidade de pelo menos cerca de 2 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca de 13 por cento em peso da tinta, e (f) um antioxidante em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,01 por cento em peso da tinta e em uma quantidade de não mais do que cerca de 1 por cento em peso da tinta.

20. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso da tinta.

5 21. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,5 por cento em peso da tinta.

10 22. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de pelo menos cerca de 1 por cento em peso da tinta.

15 23. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 20 por cento em peso da tinta.

20 24. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 13 por cento em peso da tinta.

25 25. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o colorante está presente na tinta em uma quantidade de não mais do que cerca de 6 por cento em peso da tinta.

26. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem um ponto de fusão não menor do que cerca de 50°C, e onde a tinta tem um ponto de fusão não maior do que cerca de 160°C.

30 27. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem um ponto de fusão não menor do que cerca de 70°C, e onde a tinta tem um ponto de fusão não maior do que cerca de 140°C.

28. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem um ponto de fusão não menor do que cerca de 80°C, e onde a tinta tem um ponto de fusão não maior do que cerca de 100°C.

5 29. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não mais do que cerca de 30 centipoises.

10 30. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não mais do que cerca de 20 centipoises.

15 31. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não mais do que cerca de 15 centipoises.

20 32. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não menos do que cerca de 1 centipoises.

 33. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não menos do que cerca de 5 centipoises.

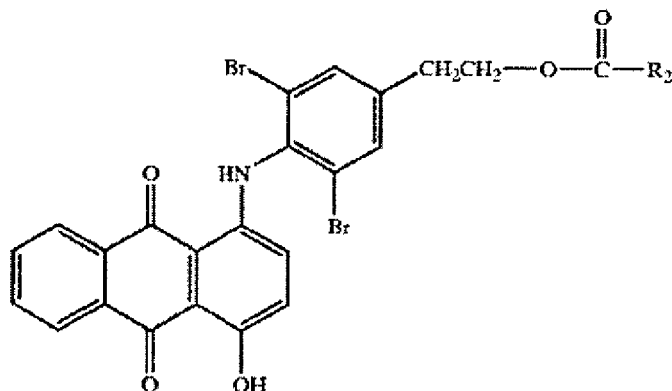
25 34. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a tinta tem uma viscosidade de fusão em uma temperatura de cerca de 140°C de não menos do que cerca de 7 centipoises.

30 35. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que também contém um corante de antraquinona.

 36. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que o colorante de antraquinona é o Solvent Red 172.

37. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de que o colorante de antraquinona é da fórmula:



em que R_2 é um grupo alquila linear tendo uma média de cerca de 50 átomos de carbono.

38. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que também contém um ácido tendo um valor K_a maior do que aquele do K_a dos grupos Q e/ou Q^- no colorante.

39. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que o ácido é ácido para-tolueno-sulfônico, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido clorídrico, ácido trifluoroacético, ácido metilsulfônico, ácido sulfônico de trifluorometila, ácido bromídrico, ou uma mistura destes.

40. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um íon de metal de um metal selecionado de magnésio, cálcio, estrôncio, bário, rádio, alumínio, gálio, germânio, índio, estanho, antimônio, telúrio, tálio, chumbo, bismuto, polônio, escândio, titânio, vanádio, crômio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircônio, molibdênio de nióbio, tecnécio, rutênio, ródio, paládio, prata, cádmio, háfnio, tântalo, tungstênio, rutênio, ósmio, irídio, platina, ouro, mercúrio, metais da série lantanídeo, metais da série actinida, e misturas

destes.

41. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um íon de metal de um metal selecionado de zinco, cálcio, bismuto, estanho, ferro, cobre, alumínio, níquel, titânio, cromo, ou misturas destes.

42. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um íon de metal de zinco.

43. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é uma porção contendo metal, que é uma porção iônica de metal.

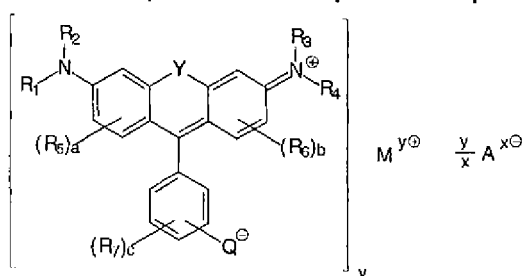
44. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é uma porção contendo metal, que é um composto de coordenação de metal.

45. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é uma porção contendo metal, que é um heteropoliácido.

46. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 45, caracterizada pelo fato de que o heteropoliácido é um ácido fosfotungstico, um ácido silicotungstico, um ácido fosfomolibdico, ou uma mistura destes.

47. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 45, caracterizada pelo fato de que o heteropoliácido é uma mistura de ácido fosfomolibdico e ácido fosfotungstico.

48. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto é da fórmula:



onde M é um cátion de metal, y é um número inteiro represen-

tando a carga sobre o cátion de metal e é pelo menos 2, A é um ânion, e x é um número inteiro representando a carga sobre o ânion.

49. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a, b e c são cada qual zero.

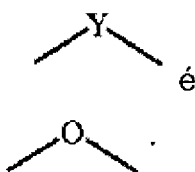
5 50. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que d é 1.

51. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que d é 2.

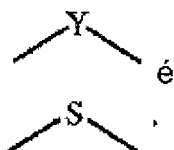
10 52. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que d é 1 e Q⁻ é um grupo COO⁻.

53. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que d é 1 e Q⁻ é um grupo SO₃⁻.

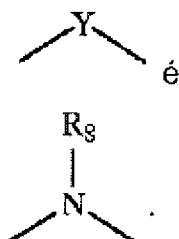
54. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que



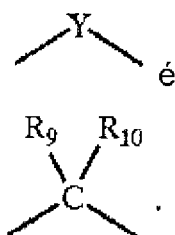
15 55. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que



56. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que



20 57. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que



58. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é um grupo alquila.

5 59. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila linear.

60. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila ramificada.

10 61. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila saturada.

15 62. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila insaturada.

63. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila cíclica.

20 64. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila substituída.

65. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila é um grupo alquila não substituída.

25 66. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que o grupo alquila tem pelo menos cerca de 18 átomos de carbono.

67. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que pelo-menos um heteroátomo selecionado de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício ou fósforo está presente no grupo alquila.

5 68. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que nenhum heteroátomo está presente no grupo alquila.

69. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é um grupo arila.

10 70. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 69, caracterizada pelo fato de que o grupo arila é um grupo arila substituída.

15 71. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 69, caracterizada pelo fato de que o grupo arila é um grupo arila não substituída.

72. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 69, caracterizada pelo fato de que pelo menos um heteroátomo selecionado de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, ou fósforo está presente no grupo arila.

20 73. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 69, caracterizada pelo fato de que nenhum heteroátomo está presente no grupo arila.

25 74. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é um grupo arilalquila.

75. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 74, caracterizada pelo fato de que o grupo arilalquila é um grupo arilalquila substituída.

30 76. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 74, caracterizada pelo fato de que o grupo arilalquila é um grupo arilalquila não substituída.

77. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

reivindicação 74, caracterizada pelo fato de que pelo menos um heteroátomo selecionado de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, ou fósforo está presente no grupo arilalquila.

5 78. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 74, caracterizada pelo fato de que nenhum heteroátomo está presente no grupo arilalquila.

79. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é um grupo alquilarila.

10 80. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 79, caracterizada pelo fato de que o grupo alquilarila é um grupo alquilarila substituída.

15 81. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 79, caracterizada pelo fato de que o grupo alquilarila é um grupo alquilarila não substituída.

82. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 79, caracterizada pelo fato de que pelo menos um heteroátomo selecionado de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, ou fósforo está presente no grupo alquilarila.

20 83. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 79, caracterizada pelo fato de que nenhum heteroátomo está presente no grupo alquilarila.

25 84. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R_1 e R_2 são ligados um ao outro para formar um anel.

85. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R_1 e R_2 são ligados um ao outro para formar um anel, e em que R_3 e R_4 são ligados um ao outro para formar um anel.

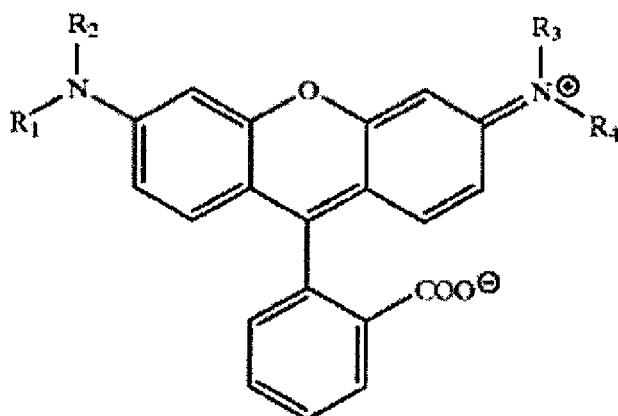
30 86. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é ligado a um anel de fenila na estrutura central.

87. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ é pelo menos cerca de 32.

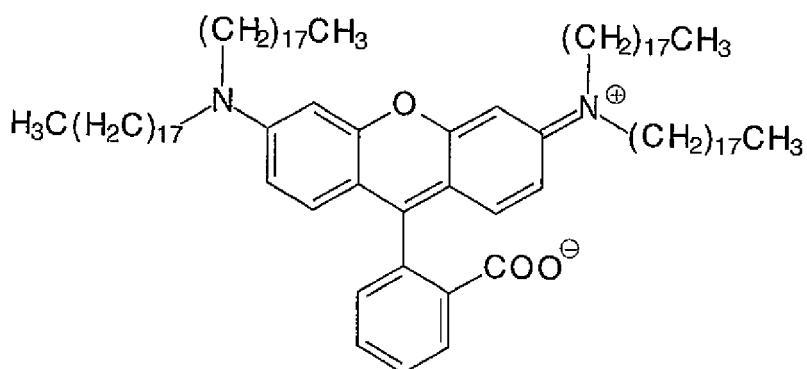
5 88. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ é pelo menos cerca de 48.

89. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ é pelo menos cerca de 72.

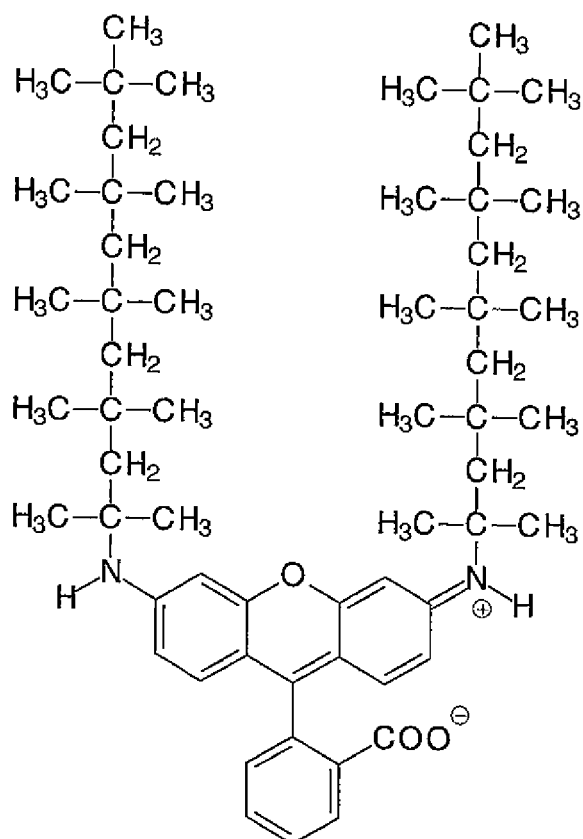
10 90. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



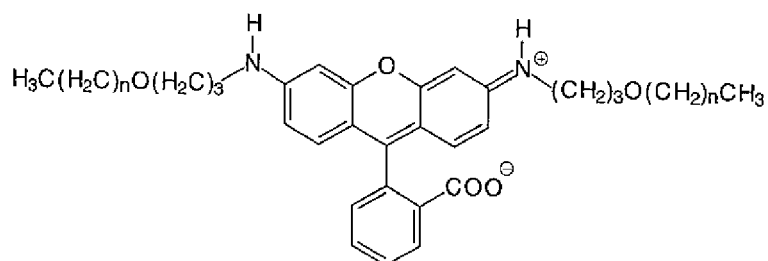
91. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



15 92. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

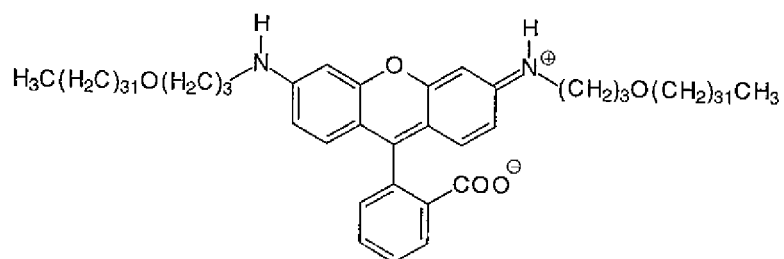


93. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



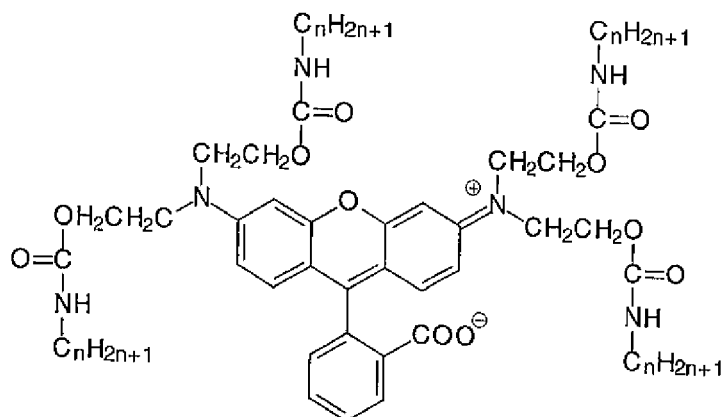
em que n é pelo menos 11.

94. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



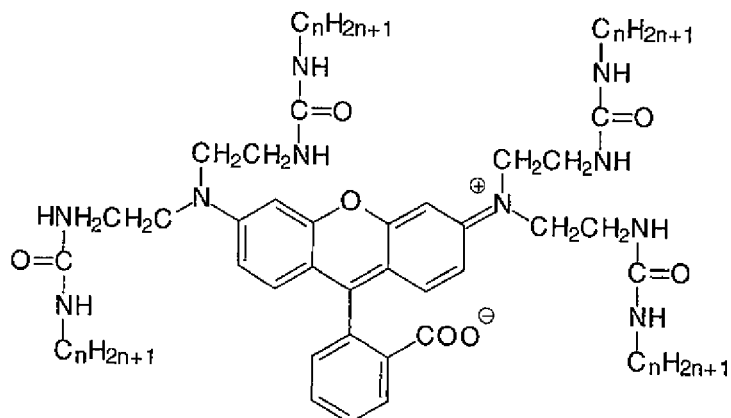
95. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



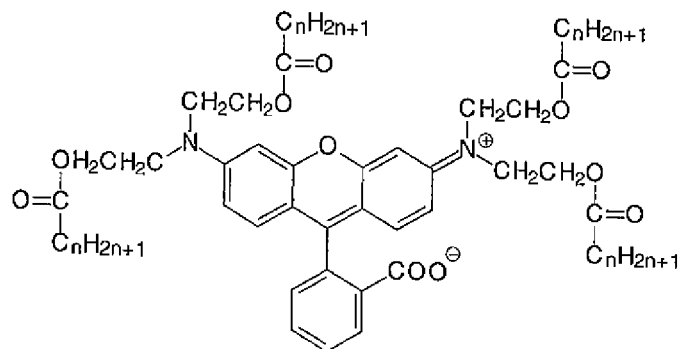
onde n é pelo menos 12.

96. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



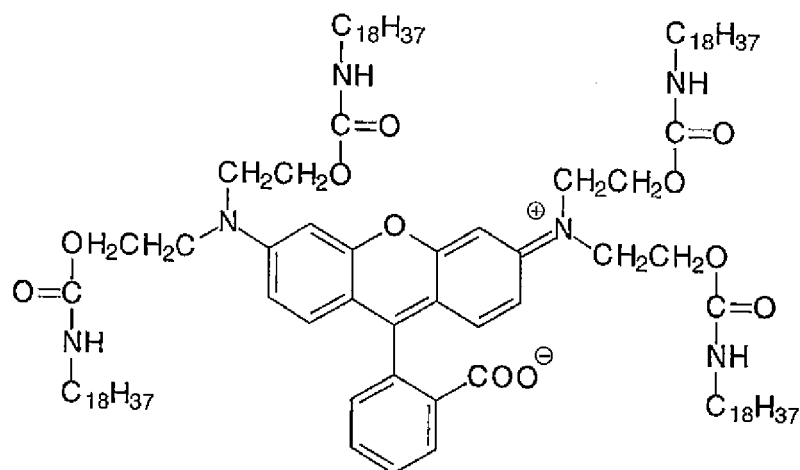
5 onde n é pelo menos 12.

97. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

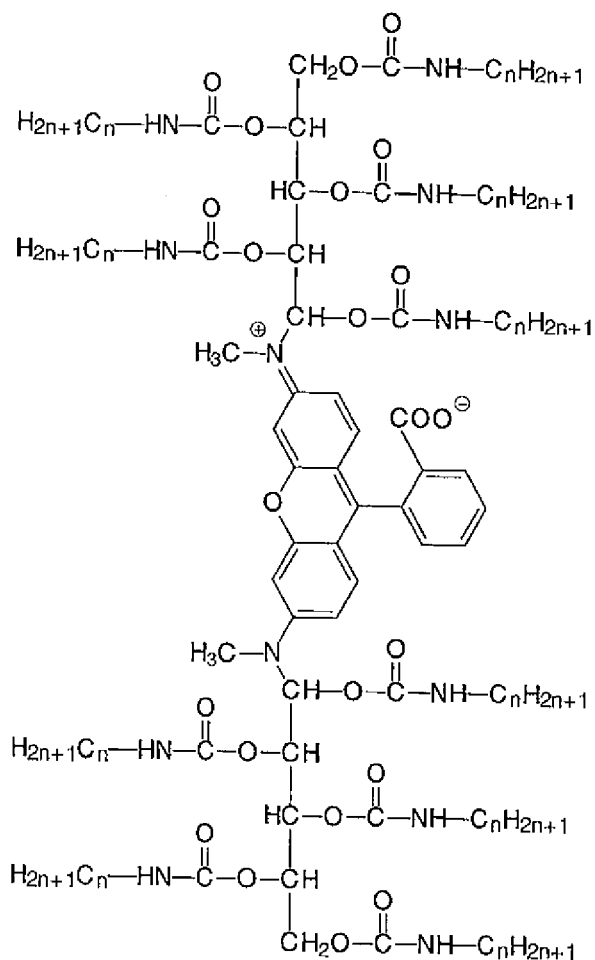


onde n é pelo menos 12.

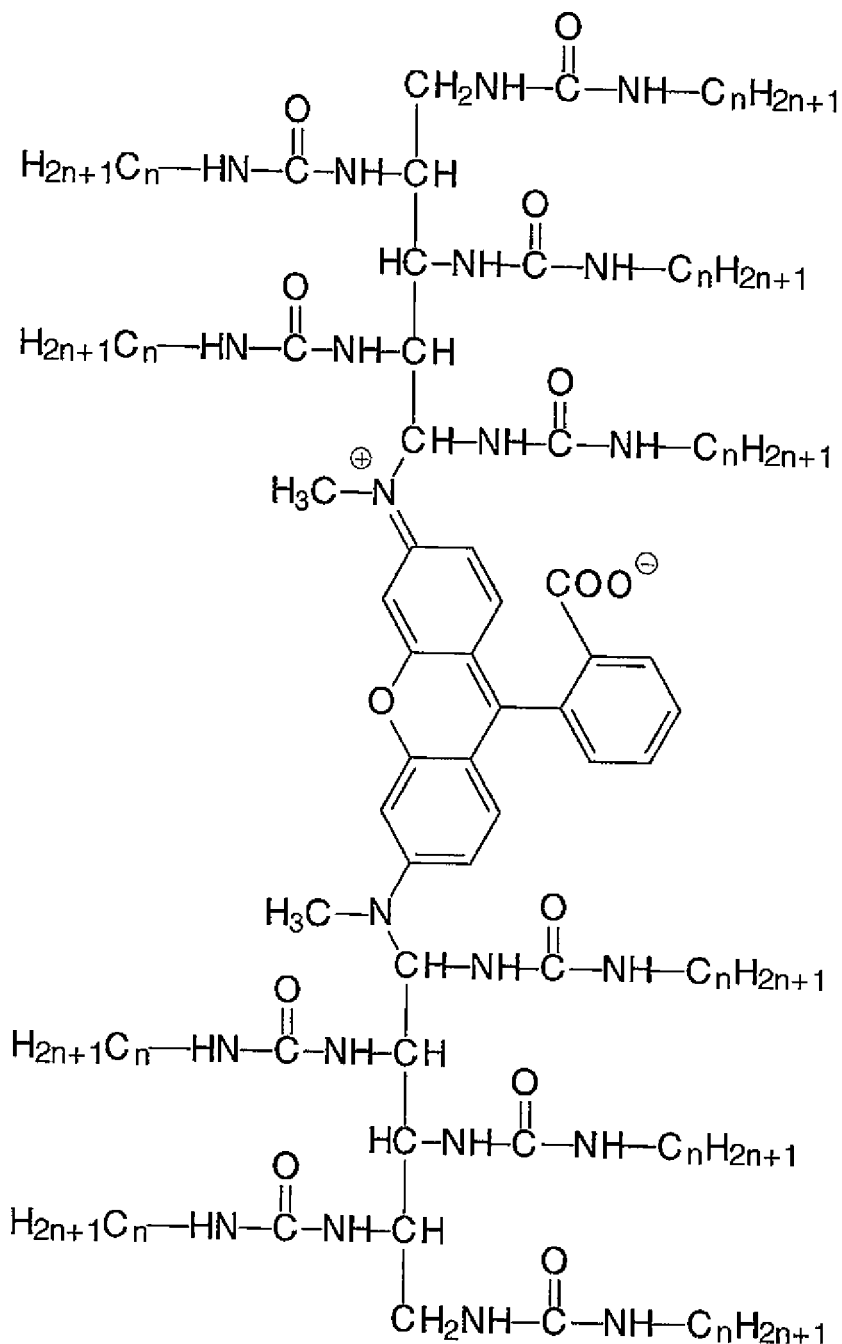
98. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



99. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

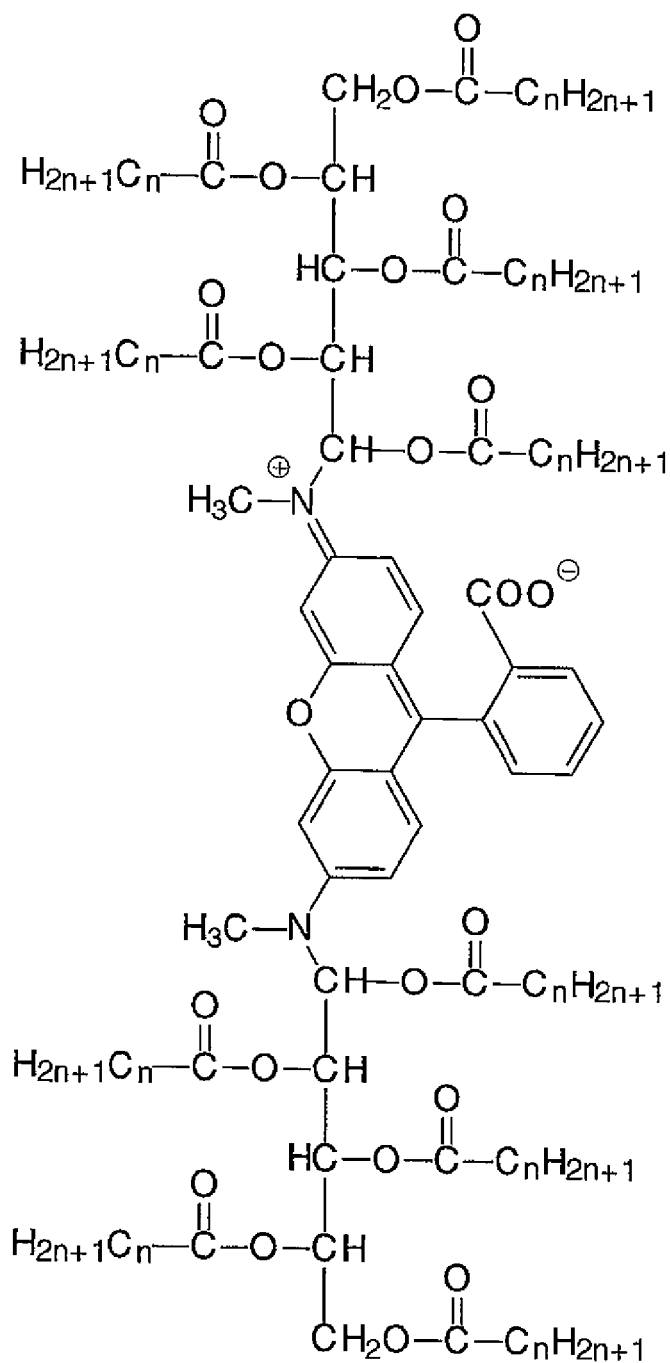


100. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



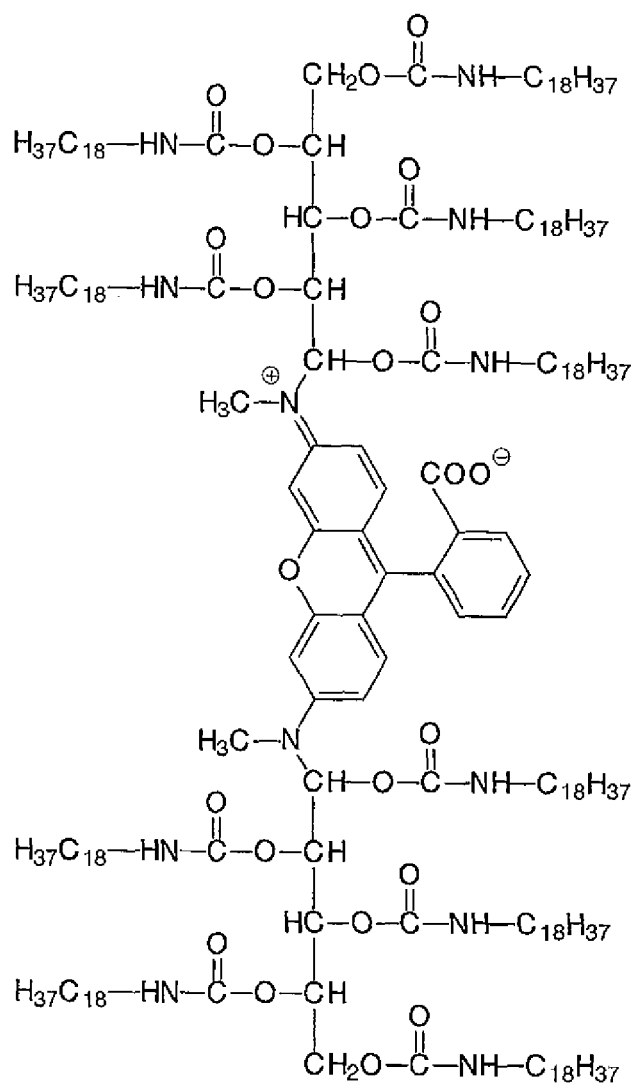
onde n é pelo menos 12.

101. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

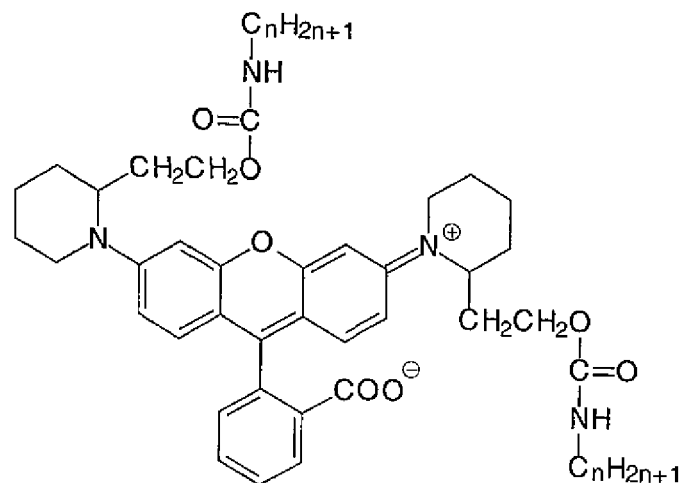


onde n é pelo menos 12.

102. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

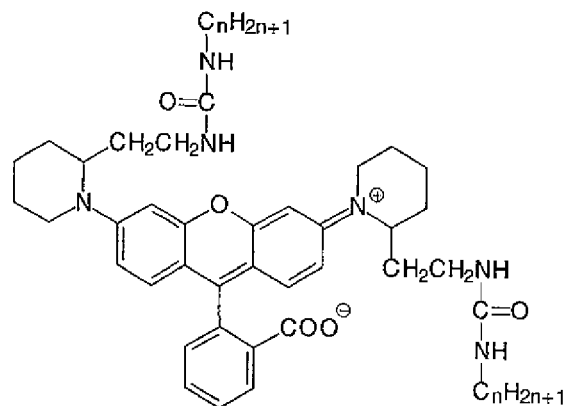


103. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



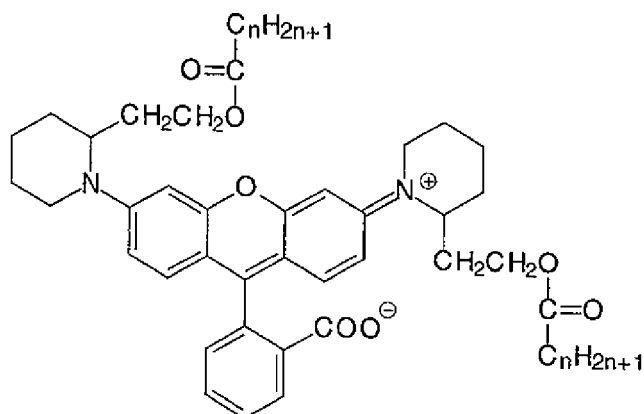
onde n é pelo menos 12.

104. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



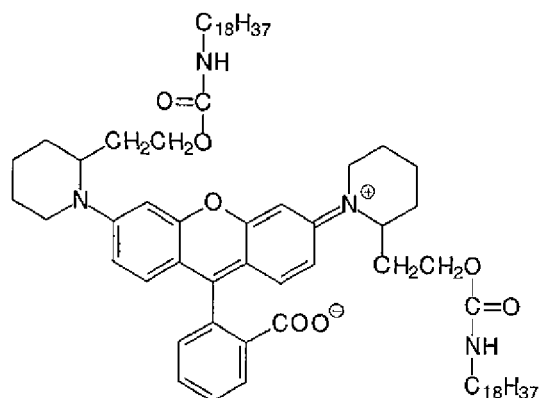
onde n é pelo menos 12.

105. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

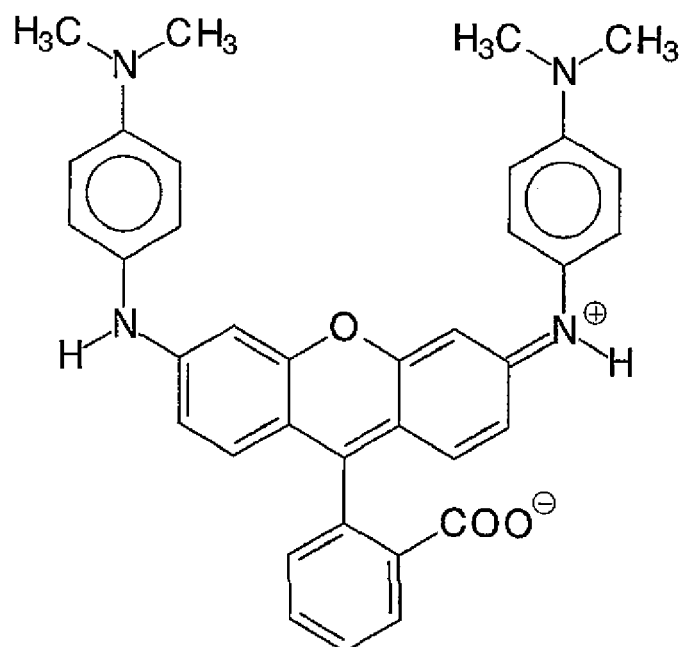


onde n é pelo menos 12.

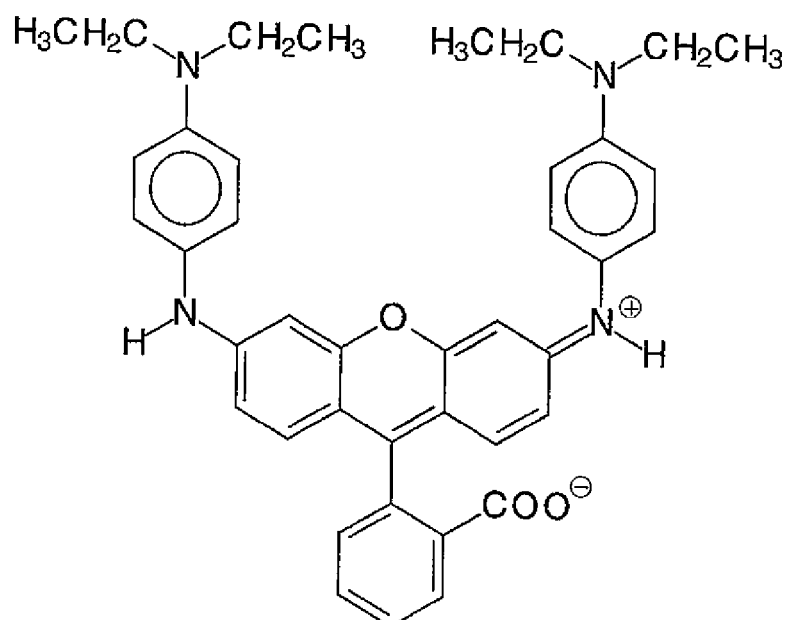
106. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



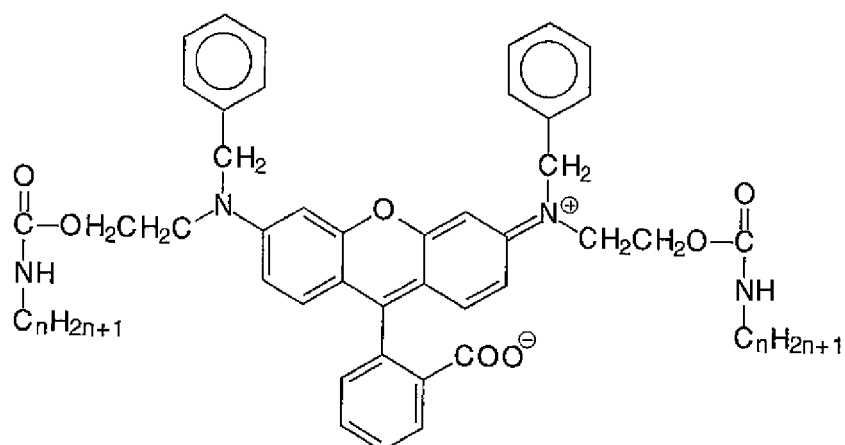
107. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



108. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

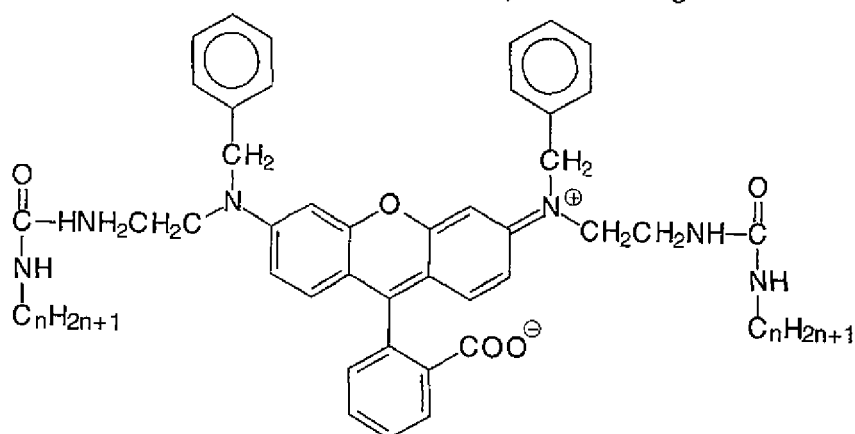


5 109. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



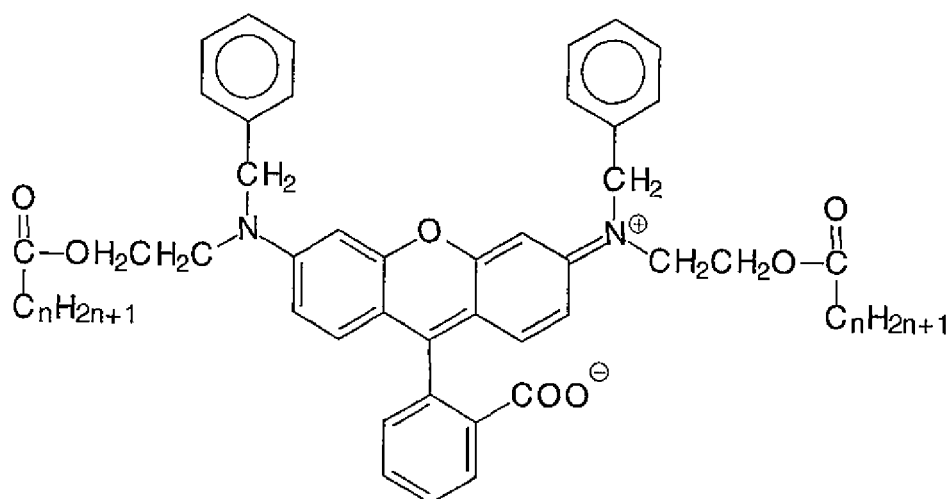
onde n é pelo menos 12.

110. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



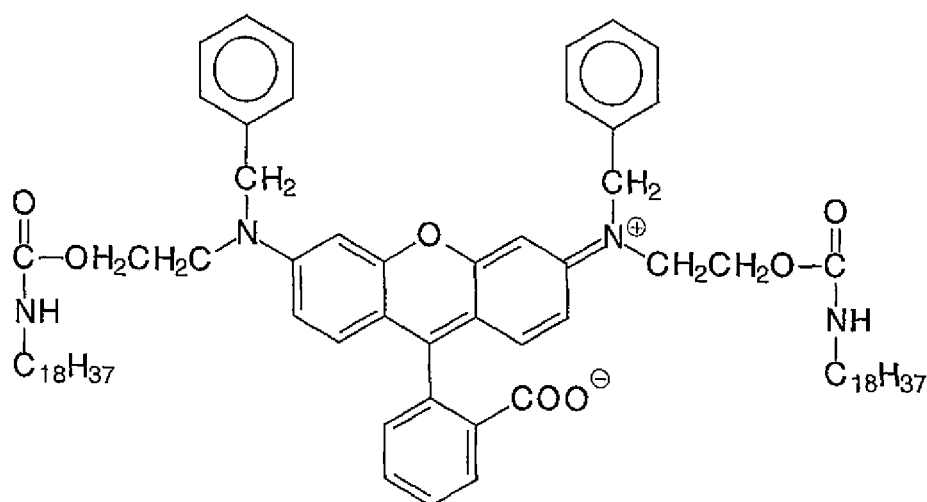
onde n é pelo menos 12.

5 111. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o cromogênio é da fórmula:

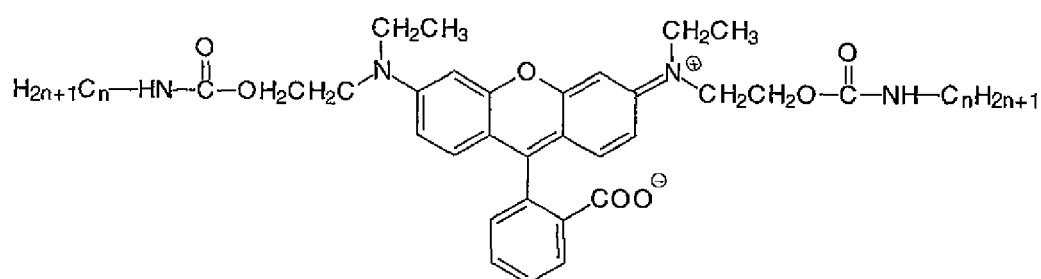


onde n é pelo menos 12.

112. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

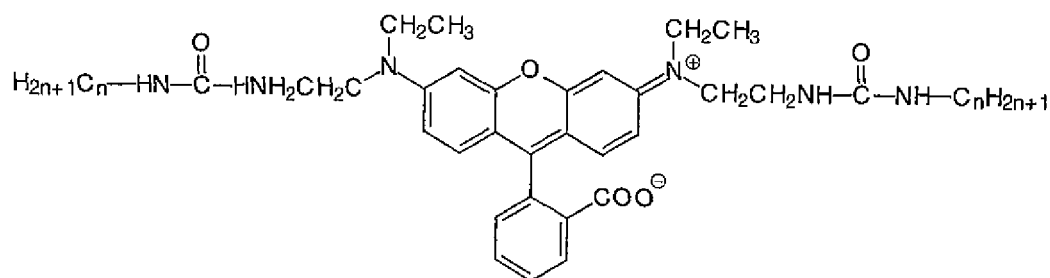


113. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a
5 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



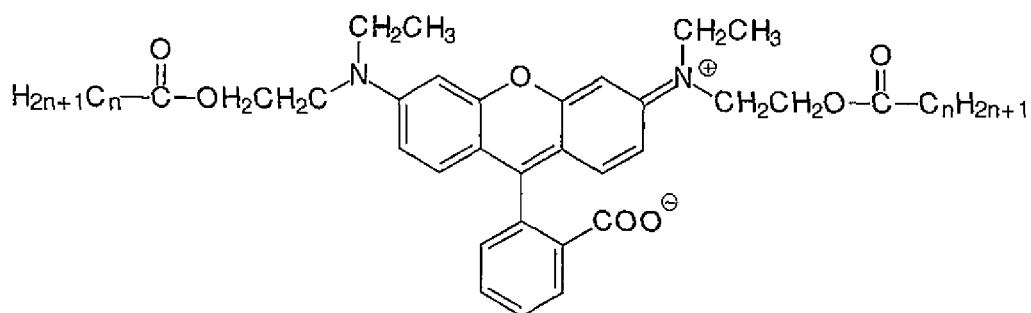
onde n é pelo menos 12.

114. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



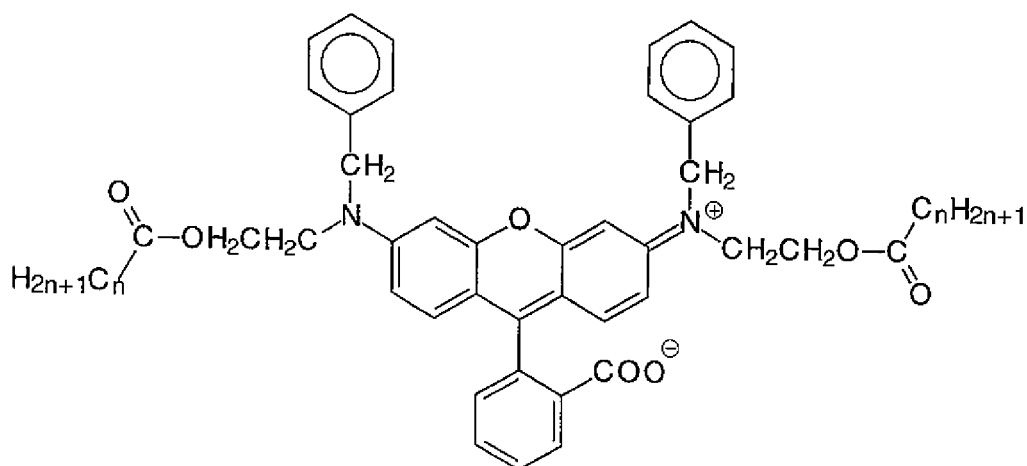
onde n é pelo menos 12.

10 115. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



onde n é pelo menos 12.

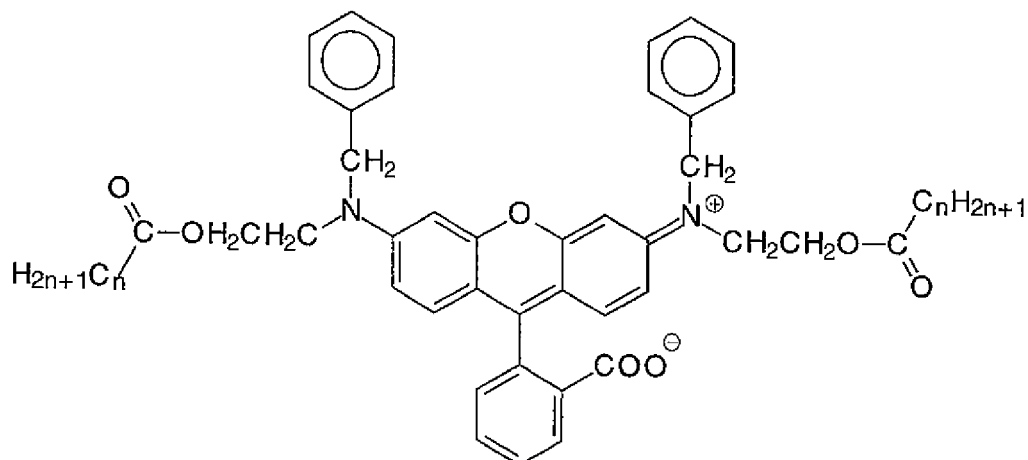
116. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



onde n tem um valor médio de pelo menos 12.

5

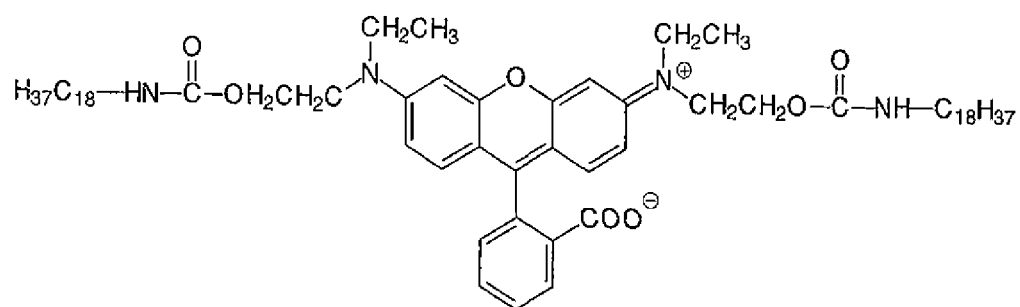
117. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



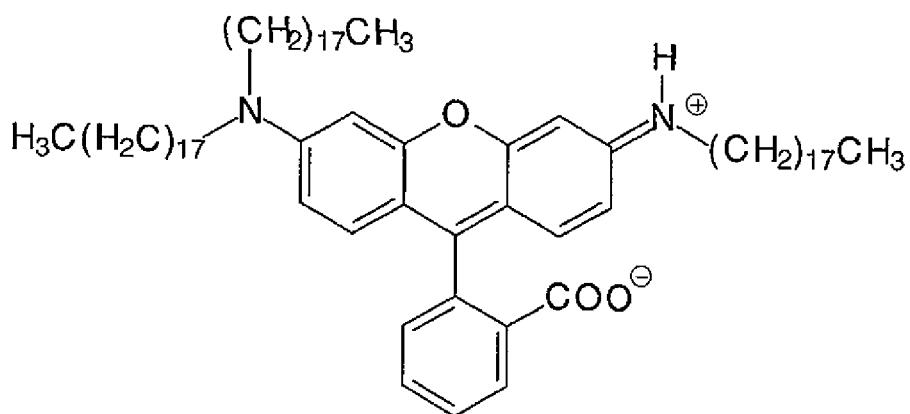
onde n tem um valor médio de 50.

118. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

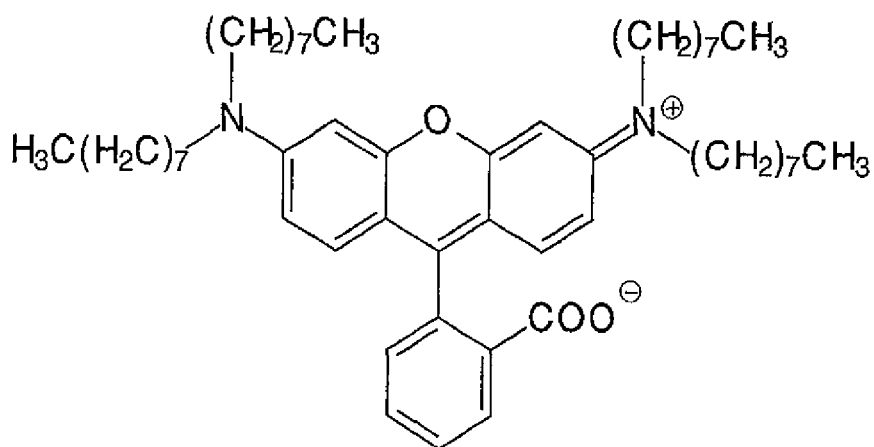
reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



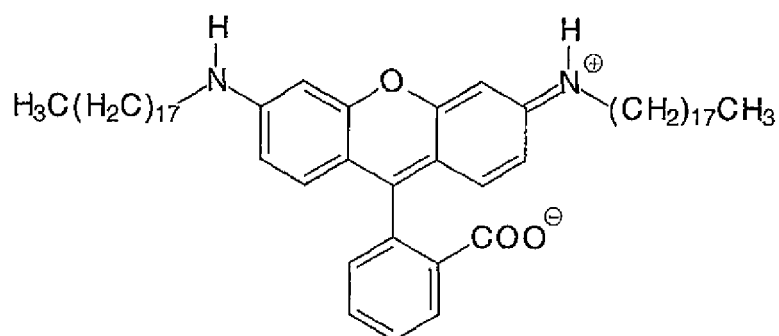
119. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



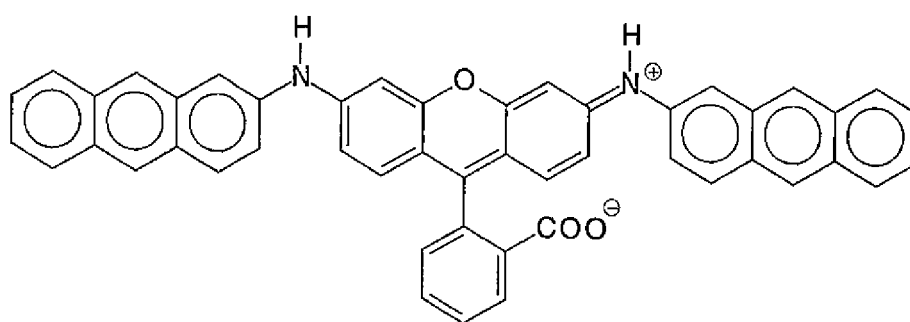
120. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a
5 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



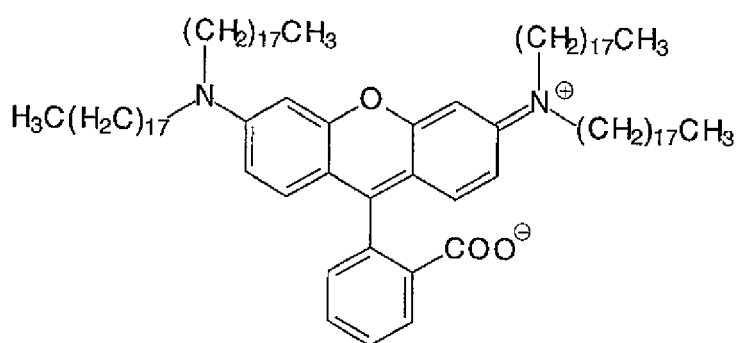
121. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:



122. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o cromogênio é da fórmula:

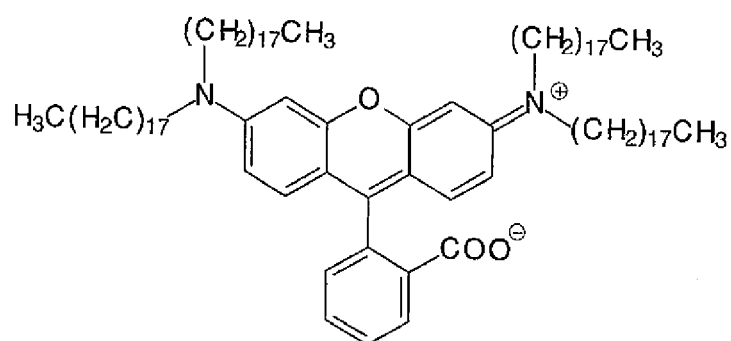


123. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de zinco, y é 5 2, e o cromogênio é da fórmula:



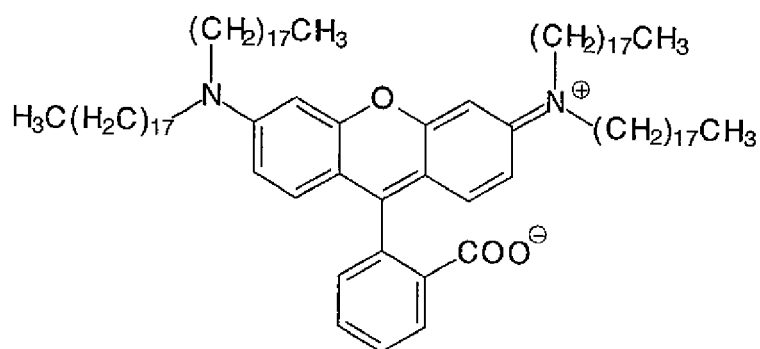
124. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 123, caracterizada pelo fato de que z é 2 .

125. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de cálcio, y é 10 2, e o cromogênio é da fórmula:



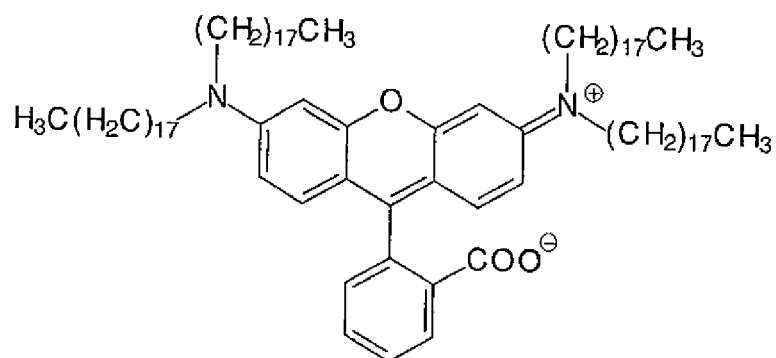
126. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 125, caracterizada pelo fato de que z é 2.

127. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de bismuto, y é 3, e o cromogênio é da fórmula:



128. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 127, caracterizada pelo fato de que z é 3.

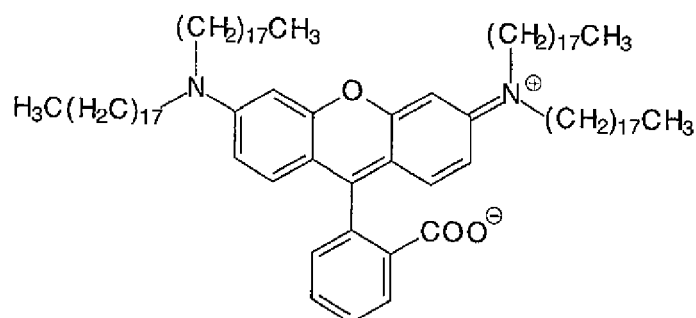
129. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de estanho, y é 2, e o cromogênio é da fórmula:



130. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a

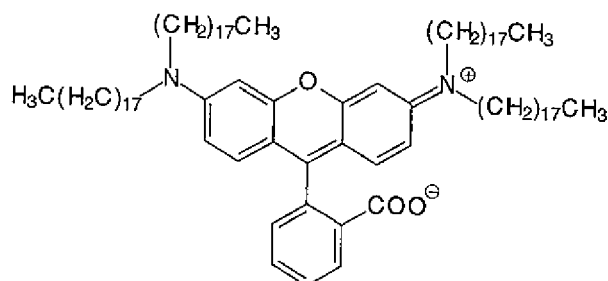
reivindicação 129, caracterizada pelo fato de que z é 2.

131. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de ferro, y é 2, e o cromogênio é da fórmula:



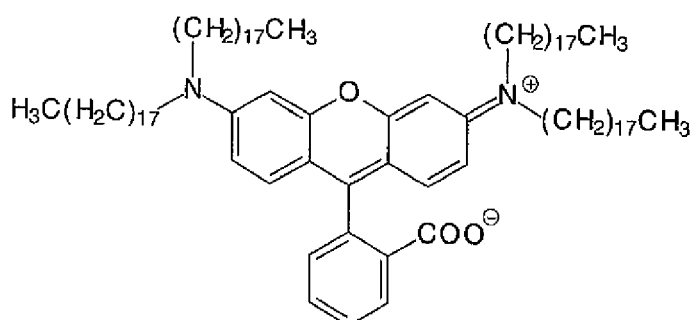
5 132. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 131, caracterizada pelo fato de que z é 2.

133. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de cobre, y é 2, e o cromogênio é da fórmula:



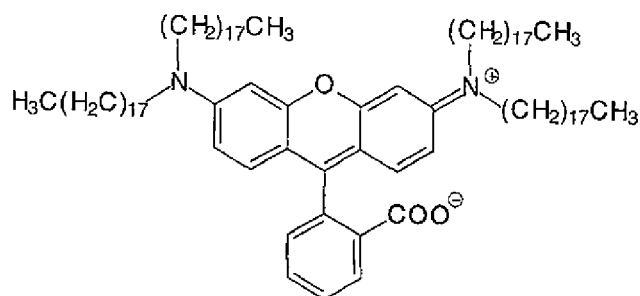
10 134. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 133, caracterizada pelo fato de que z é 2.

135. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de alumínio, y é 3, e o cromogênio é da fórmula:



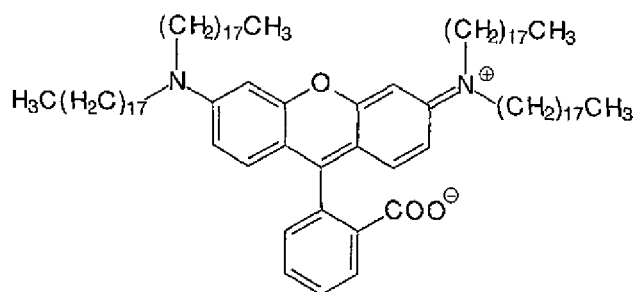
136. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 135, caracterizada pelo fato de que z é 3.

137. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de níquel, y é 2, e o cromogênio é da fórmula:



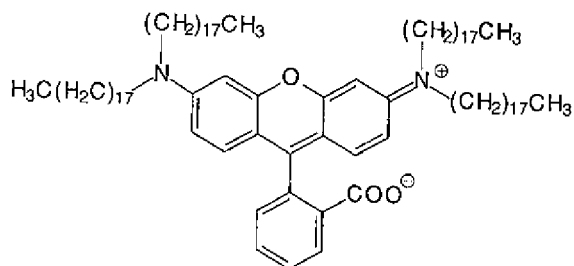
138. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 137, caracterizada pelo fato de que z é 2.

139. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de titânio, y é 4, e o cromogênio é da fórmula:



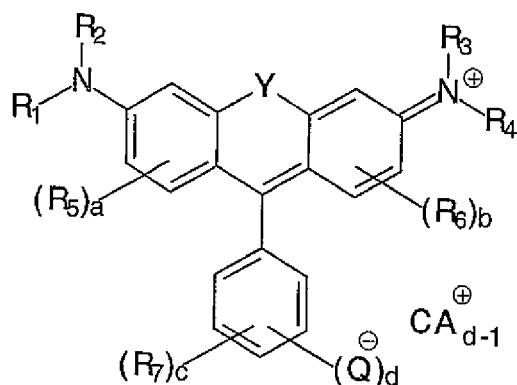
140. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 139, caracterizada pelo fato de que z é 4.

141. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que M é um cátion de cromo, y é 3, e o cromogênio é da fórmula:



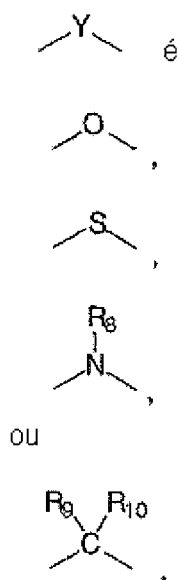
142. Composição de tinta de alteração de fase de acordo com a reivindicação 141, caracterizada pelo fato de que z é 3.

143. Composição de tinta de alteração de fase, caracterizada pelo fato de que compreende um veículo de tinta de alteração de fase e um colorante que é o produto de reação de (a) um cromogênio da fórmula:

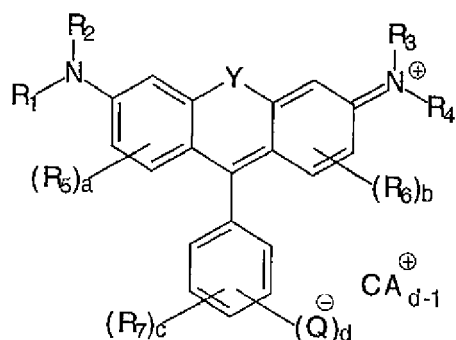


onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 , cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem estar unidos entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem estar unidos entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b , cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro o qual é 0, 1, 2 ou 3, c é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, 3 ou 4, cada qual R_5 , R_6 e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrilo, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv) um grupo piridínio ou piridina, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfônio ou fosfina, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato,

(xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 e R_7 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central,

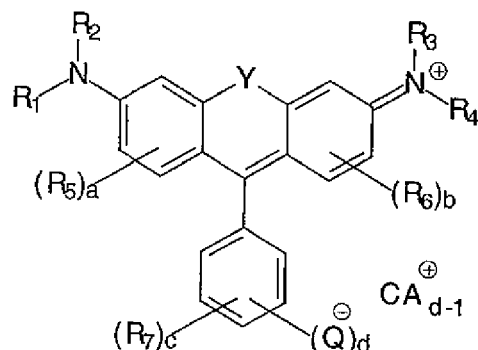


- R_8 , R_9 e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um
- 5 átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, contanto que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ seja pelo menos 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4 ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion
- 10 associado com todos menos um dos grupos Q^- , e (b) um sal de metal do qual a porção de metal é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas porções de cromogênio,



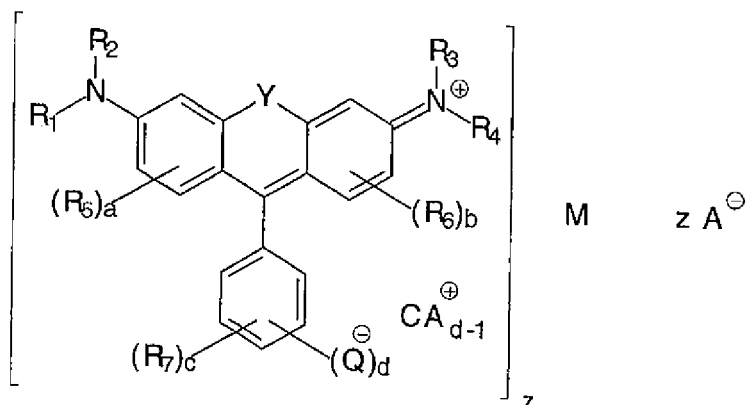
ou

(2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio.

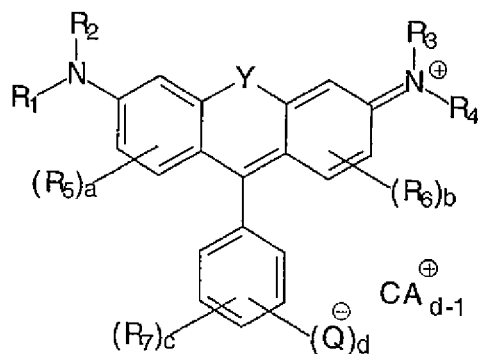
144. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende (1)
- 5 incorporar em um aparelho de impressão a jato de tinta uma composição de tinta de alteração de fase compreendendo um veículo de tinta de alteração de fase e um composto colorante da fórmula :



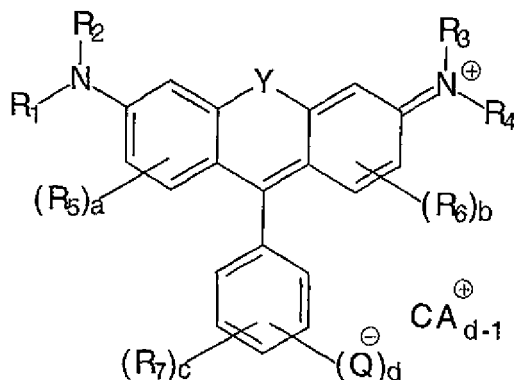
onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y

onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal

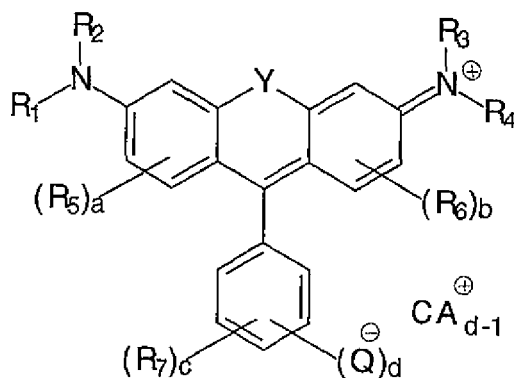
- 10 sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas

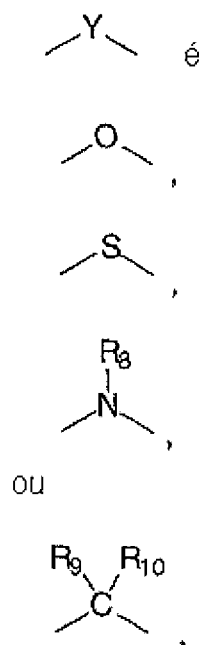


porções de cromogênio, z é um número inteiro representando o número de



- 5 porções de cromogênio associadas com o metal e é pelo menos 2, R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, onde R_1 e R_2 podem estar unidos entre si para formar um anel, onde R_3 e R_4 podem estar unidos entre si para formar um anel, e onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central, a e b cada qual, independentemente dos outros, é um número inteiro o qual é 0, 1, 2 ou 3, c é um número inteiro o qual é 0, 1, 2, 3 ou 4, cada qual R_5 , R_6 e R_7 , independentemente dos outros, é (i) um grupo alquila, (ii) um grupo arila, (iii) um grupo arilalquila, (iv) um grupo alquilarila, (v) um átomo de halogênio, (vi) um grupo éster, (vii) um grupo amida, (viii) um grupo sulfona, (ix) um grupo amina ou grupo amônio, (x) um grupo nitrilo, (xi) um grupo nitro, (xii) um grupo hidróxi, (xiii) um grupo ciano, (xiv)

um grupo piridínio ou piridina, (xv) um grupo éter, (xvi) um grupo aldeído, (xvii) um grupo cetona, (xviii) um grupo carbonila, (xix) um grupo tiocarbonila, (xx) um grupo sulfato, (xxi) um grupo sulfeto, (xxii) um grupo sulfóxido, (xxiii) um grupo fosfônio ou fosfina, (xxiv) um grupo fosfato, (xxv) um grupo mercapto, (xxvi) um grupo nitroso, (xxvii) um grupo acila, (xxviii) um grupo anidrido ácido, (xxix) um grupo azida, (xxx) um grupo azo, (xxxi) um grupo cianato, (xxxii) um grupo isocianato, (xxxiii) um grupo tiocianato, (xxxiv) um grupo isotiocianato, (xxxv) um grupo uretano ou (xxxvi) um grupo uréia, onde R_5 , R_6 e R_7 podem cada qual ser unidos a um anel de fenila na estrutura central,



R_8 , R_9 e R_{10} cada qual, independentemente dos outros, é (i) um átomo de hidrogênio, (ii) um grupo alquila, (iii) um grupo arila, (iv) um grupo arilalquila ou (v) um grupo alquilarila, contanto que o número de átomos de carbono em $R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7+R_8+R_9+R_{10}$ seja pelo menos 16, Q^- seja um grupo COO^- ou um grupo SO_3^- , d seja um número inteiro que é 1, 2, 3, 4 ou 5, A seja um ânion, e CA seja ou um átomo de hidrogênio ou um cátion associado com todos menos um dos grupos Q^- , (2) fundir a tinta; e (3) causar gotículas da tinta fundida a ser ejetada em um padrão em imagem sobre um substrato.

pelo fato de que o aparelho de impressão emprega um processo de impressão piezoelétrico, em que as gotículas da tinta são causadas ser ejetadas em padrão em imagens por oscilações de elementos de vibração piezoelétrica.

5 146. Processo de acordo com a reivindicação 144, caracterizado pelo fato de que o substrato é uma folha de registro final e gotículas da tinta fundida são ejetadas em um padrão em imagens diretamente sobre a folha de registro final.

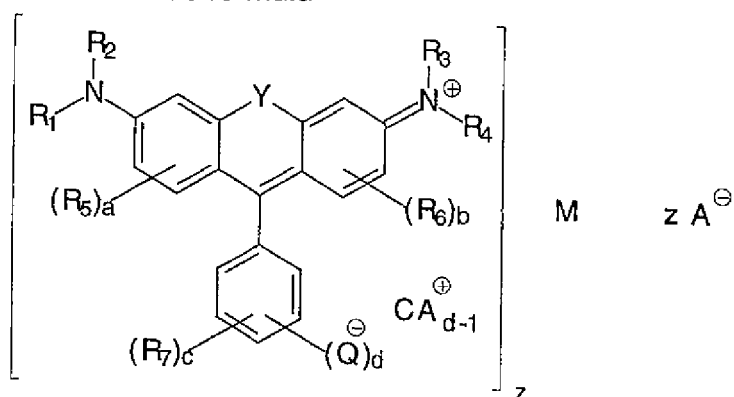
10 147. Processo de acordo com a reivindicação 144, caracterizado pelo fato de que o substrato é um membro de transferência intermediário, e gotículas da tinta fundida são ejetadas em um padrão em imagens sobre o membro de transferência intermediário seguido por transferência do padrão em imagens do membro de transferência intermediário para uma folha de registro final.

15 148. Processo de acordo com a reivindicação 147, caracterizado pelo fato de que o membro de transferência intermediário é aquecido para uma temperatura acima daquela da folha de registro final e abaixo daquela da tinta fundida no aparelho de impressão.

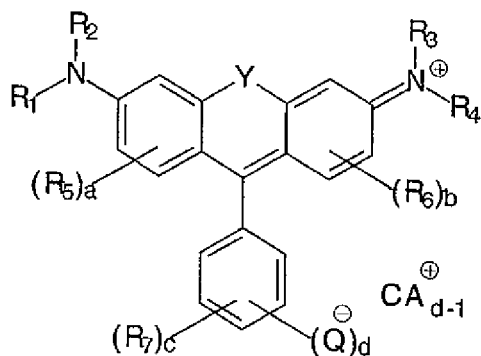
RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO DE TINTA DE ALTERAÇÃO DE FASE COMPREENDENDO UM VEÍCULO DE ALTERAÇÃO DE FASE E UM COMPOSTO COLORANTE E PROCESSO".**

- 5 A presente invenção refere-se a uma composição de tinta de alteração de fase compreendendo um veículo de tinta de alteração de fase e um composto colorante de fórmula



onde M é ou (1) um íon de metal tendo uma carga positiva de +y onde y é um número inteiro que é pelo menos 2, o referido íon de metal sendo capaz de formar um composto com pelo menos duas



porções de cromogênio, ou (2) uma porção contendo metal capaz de formar um composto com pelo menos duas

