



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 318 171**

⑮ Int. Cl.:

C09B 29/00 (2006.01)

C09B 29/36 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03769793 .5**

⑯ Fecha de presentación : **11.11.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1563011**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

⑭ Título: **Tintes de monoazo.**

⑩ Prioridad: **13.11.2002 GB 0226448**
29.11.2002 EP 02026651

⑮ Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

⑯ Inventor/es: **Hasemann, Ludwig**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 171 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tintes de monoazo.

5 La invención se relaciona con tintes novedosos y sus mezclas, el uso de tales compuestos y/o mezclas para imprimir materiales de registro, especialmente papel o sustratos de papel, materiales de fibras textiles, películas plásticas y transparencias plásticas mediante el proceso de impresión por chorro de tinta y también con materiales de registro impresos.

10 Los procesos de impresión por chorro de tinta llegan a ser más y más importantes para aplicaciones industriales.

Se conocen procesos de impresión por chorro de tinta. En lo que sigue, el principio de impresión por chorro de tinta solo se discutirá muy brevemente. Detalles de esta tecnología se describen por ejemplo en la sección de impresión por chorro de tinta de R.W. Kenyon en "Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems", Peter 15 Gregory (editor), Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996, páginas 113-138, y referencias citadas aquí.

20 En el proceso de impresión por chorro de tinta, gotitas individuales de la tinta se rocían desde una boquilla sobre un sustrato en una forma controlada. Se emplea predominantemente para este propósito el método de inyección continua y el método de goteo bajo demanda. En el caso del método de inyección continua, las gotitas se producen continuamente y no se necesitan gotitas para impresión que se desvían en un vaso de recolección y se recicla. En el caso del método de goteo bajo demanda continua, por contraste, las gotitas se generan e imprimen como se desea, es decir las gotitas solo se generan cuando esto es necesario para impresión. Las gotitas se pueden generar por ejemplo por medios de un piezo cabezal de chorro de tinta o por medios de energía térmica (chorro de burbuja).

25 Al disponer adicionalmente lado a lado por lo menos una boquilla con tinta amarilla, magenta o cian es posible obtener reproducciones de color en alta calidad. Esto proceso se conoce como impresión policromática o, cuando se utilizan tres componentes de color, como impresión tricromática.

30 La composición de la invención se puede utilizar con todas las impresiones de inyección adecuadas y conocidas para imprimir papel o sustratos de papel, materiales de fibras textiles, películas plásticas y transparencias plásticas. Esto aplica no solo para el uso de impresión monocromática sino también a impresión policromática, especialmente impresión tricromática.

35 La composición de la tinta para el proceso de impresión por chorro de tinta ha de poseer una conductividad adecuada, esterilidad en almacenamiento, viscosidad y tensión superficial para cumplir los requerimientos específicos de tinta para chorros de tinta. En adición, las impresiones en los materiales de registro han de tener buenas propiedades y solidez. De una importancia principal es la solidez contra el ozono cuando se aplica al papel especialmente cuando se aplica en el papel microporoso.

40 Materiales de registro útiles, como se mencionó anteriormente, son preferiblemente papel y sustratos de papel, materiales de fibra textil, películas plásticas y transparencias plásticas. Pero también se puede utilizar el vidrio y el metal.

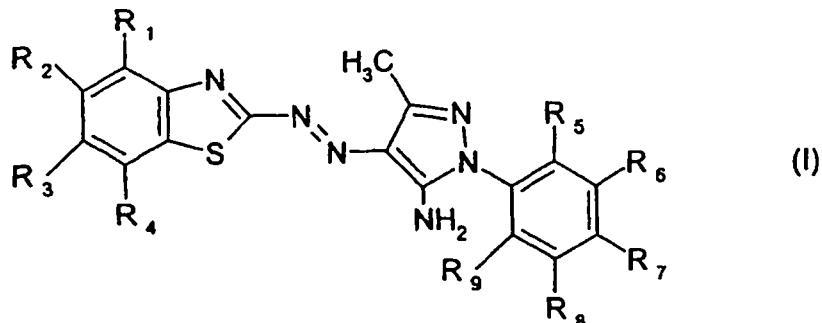
45 Papeles útiles o sustratos de papel incluyen todos tales materiales conocidos. Se da preferencia para los papeles o sustratos de papel cubiertos en por lo menos un lado con un material que es particularmente receptivo para composiciones de tinta. Tales papeles o materiales de papel se describen entre otros en DE 3018342, DE 4446551, EP 164196 y EP 875393.

50 Materiales de fibras textiles útiles son materiales de fibra que contienen hidroxilo particular. Se da preferencia a materiales de fibra celulósica, que consisten de o comprenden celulosa. Ejemplos son materiales de fibra natural tal como algodón, lino o cáñamo y materiales de fibra regenerada tal como, por ejemplo, rayón y también lyocell.

55 Películas plásticas o transparencias plásticas útiles incluyen todos tales materiales conocidos. Se da preferencia a películas plásticas o transparencias plásticas cubiertas en por lo menos un lado con un material que es particularmente receptivo para las composiciones de tinta. Tales películas plásticas o transparencias plásticas se describen entre otros en la EP 755332, US 4935307, US 4956230, US 5134198 y US 5219928.

60 Tintes azo benzotiazol dispersos se conocen de DE3433957 y JP2002309117 que enseñan siempre derivados benzotiazol sustituidos por halógeno utilizados como componentes diazo y varios componentes de acoplamiento. FR-A-2387267 describen tintes monoazo solubles en agua. La EP331170 describe tintes que son fácilmente sublimes. Sin embargo, existe todavía una necesidad para mejorar las propiedades de los tintes y proporciona tintes con propiedades adaptadas que cumplen el requerimiento como se estableció anteriormente.

Esta invención proporciona tintes de acuerdo con la fórmula (I)



en donde

20 R_1, R_2, R_3, R_4 , independientemente uno del otro significa H, SO_3H , SO_2R , $SO_2NR'R''$, $COOR$, $COOH$, OH, alquilo, arilo, alcoxi, $NCOCH_3$, o $NR'R''$, o dos sustituyentes vecinos R_1, R_2, R_3 , o R_4 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional benzotiazol y se puede sustituir o no sustituir mediante SO_3H y en donde por lo menos dos de los sustituyentes R_1, R_2, R_3 o R_4 significa H;

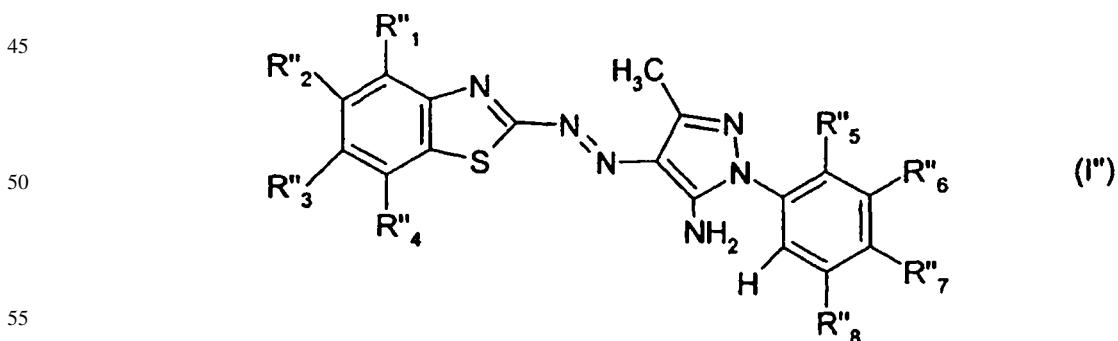
25 R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 independientemente uno del otro significa H, Alquilo, Arilo, Alcoxi, SO_3H , SO_2R , $NR'R''$, o dos sustituyentes vecinos los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8 o R_9 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo y se puede sustituir o no sustituir mediante SO_3H y en donde por lo menos dos de los R_5, R_6, R_7, R_8 o R_9 significa H;

30 R es H, grupo alquilo o arilo que se puede sustituir o no sustituir o R' y R'' son independientemente uno del otro H, grupos alquilo o alcoxi o arilo que se pueden sustituir o no sustituir;

35 con la condición que por lo menos uno de los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 son diferentes de H y el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) lleva por lo menos un grupo sulfo, que se localiza en los componentes de acoplamiento, que significa que por lo menos uno de los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 significa un grupo sulfo o en el caso en donde dos sustituyentes vecinos R_5, R_6, R_7, R_8 o R_9 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo, estos anillos hibridados se sustituyen por lo menos mediante un grupo sulfo que se localiza en el anillo fenilo original o que se localiza en el anillo nuevamente formado mediante los dos sustituyentes vecinos R_5, R_6, R_7, R_8 ; así como también sus sales y/o sus mezclas.

40 En compuestos preferidos de acuerdo con las fórmula (I) R_9 significa H.

Tintes más preferidos de acuerdo con la invención tienen la Fórmula (I'')



en donde

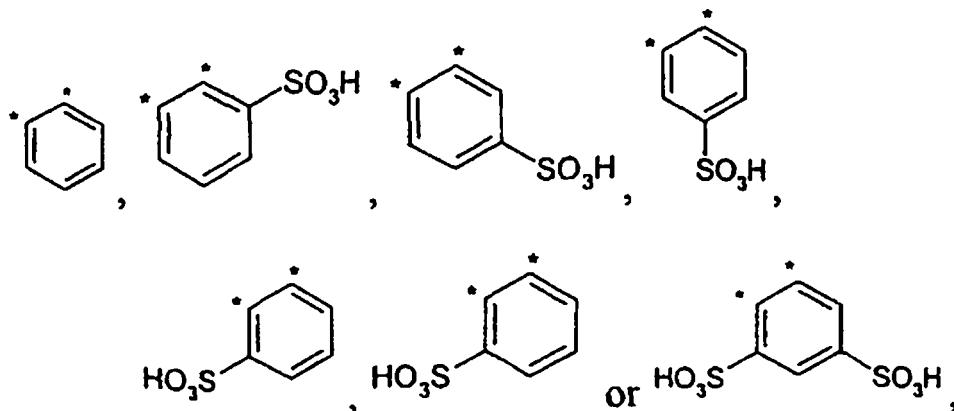
60 $R''_1, R''_2, R''_3, R''_4$, independientemente uno del otro significa H, SO_3H , $SO_2CH_2CH_2OH$, SO_2NH_2 , $SO_2N(CH_3)_2$, $COOH$, $COOCH_3$, $COOCH_2CH_3$, CH_3 , CH_2CH_3 , OCH_2CH_2OH , $NCOCH_3$, $N(CH_3)_2$ o NH_2 , o dos sustituyentes los sustituyentes vecinos R''_1, R''_2, R''_3 , o R''_4 forman juntos un anillo de seis miembros que se hibrida al grupo funcional benzotiazol y se puede sustituir o no sustituir mediante SO_3H y en donde por lo menos dos de los sustituyentes R''_1, R''_2, R''_3 o R''_4 significa H;

65 $R''_5, R''_6, R''_7, R''_8, R''_9$ independientemente uno del otro significa H, metilo, etilo, arilo, metoxi o etoxi, SO_3H , $SO_2CH_2CH_2OH$, NH_2 , en donde por lo menos uno de los R''_5, R''_6, R''_7 o R''_8 significa H;

ES 2 318 171 T3

con la condición que por lo menos uno de los sustituyentes R''_5 , R''_6 , R''_7 , R''_8 , R''_9 son diferentes de H y el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) lleva por lo menos un grupo sulfo, que se localiza en los componentes de acoplamiento, que significa que por lo menos uno de los sustituyentes R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 significa un grupo sulfo o en el caso en donde dos sustituyentes vecinos R_5 , R_6 , R_7 , R_8 o R_9 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo estos anillos hibridados se sustituyen por lo menos mediante un grupo sulfo que se localiza en el anillo fenilo original o que se localiza en el anillo nuevamente formado mediante los dos sustituyentes vecinos R_5 , R_6 , R_7 , R_8 ; así como también sus sales y/o sus mezclas.

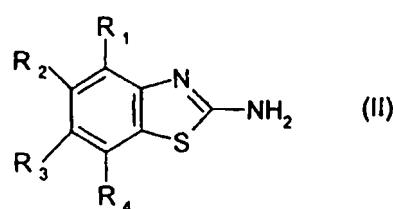
10 El anillo de seis miembros preferido que se hibrida al fenilo tiene la fórmula



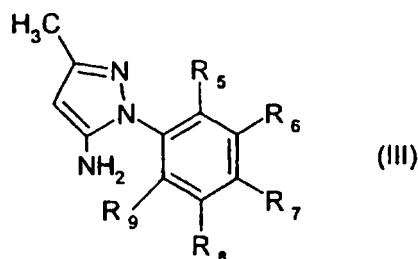
en donde el asterisco significa el punto de unión al fenilo. El compuesto más preferido de acuerdo con las fórmulas (I) o (I') lleva por lo menos dos grupos solubilizantes. Por preferencia por lo menos uno de los grupos solubilizantes se localiza en el componente acoplante, que significa que por lo menos uno de los sustituyentes R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 o R''_5 , R''_6 , R''_7 , R''_8 , R''_9 respectivamente significa un grupo solubilizante o en el caso en donde dos sustituyentes vecinos R_5 , R_6 , R_7 , R_8 o R_9 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo estos anillos hibridados se sustituyen por lo menos mediante un grupo solubilizante que se localiza en el anillo fenilo original o que se localiza en el anillo nuevamente formado mediante los dos sustituyentes vecinos R_5 , R_6 , R_7 , R_8 o R_9 o R''_5 , R''_6 , R''_7 , R''_8 , R''_9 respectivamente. Por preferencia tales grupos solubilizantes se seleccionan del grupo de sulfo, carboxi y hidroxietilsulfonilo ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Los grupos solubilizantes preferidos son grupos sulfo.

40 Los grupos alquilo y alcoxi referidos anteriormente son preferiblemente radicales con hasta 8 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, butilo y más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono; los sustituyentes aquí pueden ser halógeno, hidroxi, ciano, alcoxi, acilo, aciloxi o acilamino. Aquellos grupos alquilo o alcoxi que tiene 3 o más átomos de carbono puede ser de cadena recta, ramificada o cíclica, por ejemplo, ciclohexilo.

45 Aquí también se describe también un proceso para la producción de los tintes de acuerdo con la fórmula I en donde una amina diazotizada de la fórmula II:



55 se acopla con un compuesto de la fórmula III



ES 2 318 171 T3

5 Los compuestos de las fórmulas II y III se conocen materiales de partida, aunque ellos también se pueden sintetizar a partir de reactivos disponibles comúnmente vía la síntesis conocida. La diazotización y acoplamiento se afectan en la forma usual. Preferiblemente la amina II se diazotiza en una temperatura de 0°C a 20°C. y en un pH de 0 a 2, más preferiblemente 0 a 1. La reacción de acoplamiento preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 40°C y en un pH de 0 a 7, más preferiblemente 0 a 6.

10 Los tintes de acuerdo con la fórmula (I) se pueden aislar del medio de reacción de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, al salinizar con una sal de metal alcalí, filtrar y secar opcionalmente *in vacuo* como una temperatura ligeramente elevada.

15 Dependiendo de la reacción y/o las condiciones de aislamiento, los tintes de acuerdo con la fórmula (I) se pueden obtener como el ácido libre, sal o forma de sal mezclada, que contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de los cationes de metal alcalí, por ejemplo, ión de litio, el ión de sodio, o un ión de amonio o un catión alquilamonio, por ejemplo, cationes de mono-, di-, o tri-metilo o etilamonio o cationes hidroxialquil amonio, por ejemplo cationes mono-, di-, o tri- hidroxietil amonio. Cationes más preferidos son amonio (NH_4^+) o el catión trietanol amonio o el catión de litio o sodio. Los tintes se pueden convertir de la forma de ácido libre a una sal o forma de sal mezclada o viceversa o de una forma de sal a otra de acuerdo con técnicas convencionales.

20 El compuesto también puede ser en una sal mezclada. En una modalidad preferida adicional el tinte es en una forma de sal mezclada en donde 80-100% en peso de cationes de litio y 0-20% del catión de sodio; en una modalidad más preferida la forma de sal mezclada comprende 85 a 95% cationes de litio y 5-15% cationes de sodio. En una modalidad preferida adicional el tinte está en una forma de sal mezclada en donde 80-100% en peso de cationes trietanol amonio y 0-20% catión de sodio; en más de una modalidad preferida la forma de sal mezclada comprende 85 a 95% de cationes de trietanol amonio y 5-15% cationes de sodio.

25 25 Los compuestos de la fórmula (I) se pueden convertir en preparaciones de tinte. El procesamiento en el líquido estable, preferiblemente preparaciones de tinte acuoso, o sólido (forma granulada o polvo) puede tomar lugar en una forma conocida generalmente.

30 Una modalidad adicional de la invención se relaciona con el uso de los compuestos mencionados anteriormente para el proceso de impresión por chorro de tinta.

35 Una modalidad adicional de la presente invención se relaciona con una composición de impresión por chorro de tinta para imprimir materiales de registro, preferiblemente papel y sustratos de papel, materiales de fibras textiles, películas plásticas y transparencias plásticas, que comprende

1) una mezcla de tintes como se definió anteriormente y

40 2) agua o un medio que incluye una mezcla de agua y un disolvente orgánico, un disolvente orgánico anhidro o un sólido que tiene un bajo punto de fusión.

La composición de impresión por chorro de tinta puede comprender opcionalmente aditivos adicionales.

45 Una modalidad adicional de la invención se relaciona con el uso de las composiciones mencionadas anteriormente para el proceso de impresión por chorro de tinta

50 Los tintes de la fórmula (I) utilizados en las tintas pueden ser preferiblemente bajo en sal, es decir tiene un contenido de sal total de menos de 0.5% por peso, con base en el peso de los tintes. Los tintes que tienen contenidos de sal más altos (debido a su preparación y/o la adición posterior de los extendedores) se puede desalinizar, por ejemplo por medio de procesos de separación de membrana, tal como ultrafiltración, osmosis inversa o diálisis.

55 Las tintas incluyen preferiblemente una cantidad total de tintes que está en el rango de 0.5 a 35% por peso, preferiblemente en el rango de 1 a 35% por peso, más preferiblemente en el rango de 2 a 30% por peso, más preferiblemente en el rango de 2.5 a 20% por peso, con base en peso total de la tinta.

60 Las tintas incluyen 99.5-65% por peso, preferiblemente 99-65% por peso, más preferiblemente 98-70% por peso, más preferiblemente 97.5-80% por peso, del medio mencionado anteriormente 2), que incluye una mezcla de agua y un disolvente orgánico, un disolvente orgánico anhidro o un sólido que tiene un punto bajo de fusión.

65 Cuando la composición de tinta de la invención se utiliza para imprimir papel o sustratos de papel, las tintas se utilizan preferiblemente junto con las siguientes composiciones. Cuando el medio es una mezcla de agua y un disolvente orgánico, la proporción en peso de agua para el disolvente orgánico es preferiblemente en el rango de 99:1 a 1:99, más preferiblemente en el rango de 99:1 a 50:50, particularmente preferiblemente en el rango de 95:5 a 80:20.

65 Es preferible para el disolvente orgánico, que se incluye en la mezcla con agua para ser un disolvente soluble en agua o una mezcla de varios disolventes solubles en agua. Los disolventes orgánicos solubles en agua preferidos son alcoholes C_{1-6} , preferiblemente metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pen-

tanol, ciclopentanol y ciclohexanol; amidas lineales, preferiblemente dimetilformamida, o dimetilacetamida; cetonas y alcoholes ceto, preferiblemente acetona, metil etil cetona, ciclohexanona y alcohol diacetona; éteres miscible en agua, preferiblemente tetrahidrofurano y dioxano; dioles, preferiblemente dioles que poseen 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1,5-pantanodiol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol y tioldiglicol y oligo-5 y poli-alquilenglicoles, preferiblemente dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol; trioles, preferiblemente glicerol y 1,2,6-hexanetriol; éteres mono-alquilo C_{1-4} de dioles, preferiblemente éteres mono- alquilo C_{1-4} de dioles que poseen 2 a 12 átomos de carbono, particularmente preferiblemente 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-ethoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]-etanol, 2-[2-(2-ethoxietoxi)etoxi]etanol, dietilenglicol-mono-n-butiléter, éter etilenglicol monoalilo y polioxietilenalquiléter (por ejemplo Emulgen 66 de 10 KAO Corp. (Emulgen es una marca comercial de Kao Corp.)); alcanolaminas, preferiblemente 2-dietilamina-1-etanol, 3-dimetilamina-1-propanol, 3-dietilamina-1-propanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol, 2-(2-dietilaminoetoxi)etanol, mono-, di-, trietanolamina, monoglicolaminas y poliglicolaminas, que se puede obtener mediante la reacción de amonio, alquil- o hidroxialquilaminas similares a metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, mono-, di- y trietanolaminas con alquileneóxidos por ejemplo etilenóxido, 1,2-propilenóxido, 1,2-butilenóxido o 15 2,3-butilenóxido en proporciones adecuadas como se describe en DE2061760A, preferiblemente dietilenglicolamina, trietilenglicolamina, Bis-dietilenglicolamina, polioxietilen-(6)-trietanolamina, polioxietilen-(9)-trietanolamina, o-(2-aminoetil)-polietilenglicol 750, o,o'-Bis-(2-aminopropil)-polietilenglicol 500, 800, 1900, 2000, o,o'-Bis-(3-aminopropil)-polietilenglicol 1500, amidas cíclicas, preferiblemente 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-ethyl-2-pirrolidona, N-(2-hidroxi)ethyl-2-pirrolidona, caprolactam y 1,3-dimetilimidazolidona; ésteres cíclicos, preferiblemente caprolactona; sulfóxidos, preferiblemente dimetil sulfóxido y sulfolano.

En una composición preferida, el medio como por 2) incluye agua y por lo menos 2 o más, más preferiblemente 2 a 8, disolventes orgánicos solubles en agua.

25 Particularmente disolventes solubles en agua preferidos son amidas cíclicas, particularmente 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona y N-ethyl-2-pirrolidona; N-(2-hidroxi)ethyl-2-pirrolidona, alcoholes C_{1-6} , preferiblemente n-propanol, ciclohexanol, dioles, preferiblemente 1,5-pantanodiol, etilenglicol, thioldiglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y 1,2-propilenglicol, trioles, preferiblemente glicerol; y éteres mono-alquilo C_{1-4} y alquilo C_{1-4} de dioles, más preferiblemente éteres mono-alquilo C_{1-4} de dioles que poseen 2 a 12 átomos de carbono, particularmente preferiblemente 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]-etanol, dietilenglicol-mono-n-butiléter, (por ejemplo Emulgen 66 de KAO Corp. (Emulgen es un 30 nombre comercial de Kao Corp.)), 2-dietilamina-1-etanol, 3-dimetilamina-1-propanol, 3-dietilamina-1-propanol, 2-(2-dietilaminoetoxi)-etanol, trietanolamina, dietilenglicolamina, poliglicolaminas, preferiblemente polioxietilen-(6)-trietanolamina, polioxietilen-(9)-trietanolamina, o-(2-aminoetil)-polietilen 750, o,o'-Bis-(2-aminopropil)-polietilen 500 y o,o'-Bis-(3-aminopropil)-polietilenglicol 1500.

35 Un medio preferido como por 2) comprende

- (a) 75 a 95 partes por peso de agua y
- 40 (b) 25 a 5 partes de uno o más de los disolventes solubles en agua.

en donde las partes son por peso y todas las partes de (a) y (b) se agrega hasta 100.

45 Ejemplos de composiciones de tinta útiles adicionales que incluye agua y uno o más disolventes orgánicos se encuentran en las Especificaciones de Patente US 4963189, US 4703113, US 4626284 y EP 425150A.

Cuando el medio como por 2) incluye un disolvente orgánico anhidro (es decir menos de 1% por peso de agua), este disolvente tendrá un punto de ebullición de 30 a 200°C, más preferiblemente de 40-150°C, particularmente preferiblemente 50-125°C.

El disolvente orgánico puede ser insoluble en agua, soluble agua o mezclas de tales disolventes.

55 Los disolventes orgánicos solubles en agua preferidos son todos los disolventes orgánicos solubles en agua descritos anteriormente y sus mezclas.

Los disolventes insolubles en agua incluyen entre otros hidrocarburos alifáticos; ésteres, preferiblemente acetato de etilo; hidrocarburos clorinados, preferiblemente CH_2Cl_2 ; y éteres, preferiblemente éter de dietilo; y sus mezclas.

60 Cuando el medio líquido como por 2) incluye un disolvente orgánico insoluble en agua, es preferible agregar un disolvente polar para incrementar la solubilidad de el tinte en el medio líquido.

Ejemplos de tales disolventes polares son alcoholes C_{1-4} , preferiblemente etanol o propanol; cetonas, preferiblemente 65 metil etil cetona. El disolvente orgánico anhidro puede consistir de un disolvente único o una mezcla de 2 o más disolventes diferentes.

ES 2 318 171 T3

Cuando es una mezcla de disolventes diferentes, se prefiere una mezcla que incluye 2 a 5 disolventes anhidros diferentes. Esto hace posible proporcionar un medio como por 2) que permite buen control de las propiedades de secado y de la estabilidad de la composición de tinta en almacenamiento.

5 Las composiciones de tinta que incluyen un disolvente orgánico anhidro o sus mezclas son de interés particular cuando se requieren tiempos de secado rápido y especialmente cuando ellos se utilizan para impresiones de sustratos hidrófobos y no absorbentes, tal como plástico, metal y vidrio.

10 Medios de fusión bajos preferidos tienen un punto de fusión de 60 a 125°C. Los sólidos de fusión baja útiles incluyen ácidos grasos o alcoholes, preferiblemente aquellos que tienen una cadena de carbono C₁₈₋₂₄, y sulfonamidas.

15 La composición de tinta de la invención puede incluir adicionalmente como componentes adicionales auxiliares que se utilizan normalmente en tintas de chorro de tinta, por ejemplo mejoradotes de la viscosidad, mejoradotes de tensión de superficie, biocidas, inhibidores de corrosión, agentes niveladores, agentes de secado, humectantes, aditivos de penetración de la tinta, estabilizadores de luz, absorbentes UV, abrillantadores ópticos, reductores de coagulación, tensoactivos iónicos o no iónicos, sales conductores y amortiguadores de pH.

20 Estos auxiliares se agregan preferiblemente en una cantidad de 0-5% por peso.

25 Para prevenir la precipitación las composiciones de tinta de la invención, los tintes utilizados tienen que ser purificados. Esto se puede hacer con métodos de purificación comúnmente conocidos.

25 Cuando materiales de fibras textiles impresos, aditivos útiles, así como también los disolventes, incluye éteres de celulosa no iónicos solubles en agua o alginatos.

30 El material preferido es papel. El papel puede ser plano o tratado. Se da preferencia a composiciones de tinta que tienen una viscosidad de 1 a 40 mPas, especialmente 5 a 40 mPas, preferiblemente 10 a 40 mPas. Las composiciones de tinta que tienen una viscosidad de 10 a 35 mPas se prefieren particularmente.

35 Se da preferencia para composiciones de tinta que tiene una tensión de superficie de 15-73 mN/m, especialmente 20-65 mN/m, particularmente preferiblemente 30-50 mN/m.

35 Se da preferencia a composiciones de tinta que tiene una conductividad de 0.1-100 mS/cm, especialmente 0.5-70 mS/cm, particularmente preferiblemente 1.0-60 mS/cm.

40 Las tintas pueden incluir adicionalmente sustancias amortiguantes, por ejemplo borax, borato o citrato. Ejemplos are borato de sodio, tetraborato de sodio y citrato de sodio.

45 Ellos se utilizan en particular en cantidades de 0.1 a 3% por peso, preferiblemente 0.1 a 1% por peso, con base en el peso total de la tinta, para establecer un pH de por ejemplo 5 a 9, especialmente 6 a 8. Se prefiere un amortiguador citrato en el caso de tintas algináticas.

45 Las tintas pueden incluir adicionalmente aditivos habituales, por ejemplo supresores de espuma o especialmente inhibidores de crecimiento fúngicos y/o bacterianos. Estos se utilizan habitualmente en cantidades de 0.01 a 1% por peso, con base en peso total de la tinta.

50 Las impresiones obtenibles mediante el proceso de la invención tienen buena solidez general, buena solidez para la luz y también contornos agudos y una buena resistencia de color. Las tintas proporcionan impresión de alta densidad óptica.

55 Las tintas impresas utilizadas son notables para la buena estabilidad y buenas propiedades de viscosidad. Los fluidos registrados de la invención tienen valores de viscosidad y tensión de superficie que están dentro de los rangos adecuados para los procesos de chorro de tinta. La viscosidad permanece virtualmente sin cambio aún en el evento de altas fuerzas de corte que ocurren durante la impresión.

55 Los fluidos registrados de acuerdo con la invención en almacenamiento no son propensas a la formación de precipitados que conducen a impresión difusa o atascamiento de la boquilla.

60 Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de la tinta impreso en impresión tricromática. La impresión tricromática es una aplicación muy grande para todos los materiales de registro. Así la forma de impresión normalmente se lleva a cabo con una composición de tinta amarilla, roja y azul. Adicionalmente, se pueden utilizar las formulaciones de tinte amarilla o composiciones de la invención como una pieza de tinta en combinación con fluidos de registro negro, magenta y/o cian.

65 El tinte, formulaciones de tinte o composiciones de acuerdo con la invención se puede utilizar para agitar otros tintes, formulaciones de tinte o composiciones. Mientras el tinte, las formulaciones de tinte o composiciones de acuerdo con la invención en sí mismas se pueden mezclar con otros tintes compatibles, las formulaciones de tinte o composi-

ES 2 318 171 T3

ciones para alcanzar el matiz deseado. En lugar de mezclar el tinte, las formulaciones de tinte o composiciones también son posibles para mezclar tintas de matices diferentes para alcanzar el color deseado.

Por ejemplo el colorante de matiz se puede seleccionar (entre otros) del grupo que consiste de C.I. Pigmento

- 5 Amarillo 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 42, 53, 73, 74, 81, 83, 97, 102, 111, 120, 126, 127, 139, 147, 151, 154, 155, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 184, 191, 192, 194, 196, 213, 214, C.I. Pigmento naranja 5, 13, 34, 36, 38, 43, 62, 68, 70, 71, 72, 73, 74, C.I. Pigmento Rojo 2, 3, 4, 5, 9, 12, 14, 38, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57:1, 101, 112, 122, 144, 146, 147, 149, 168, 169, 170, 175, 176, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 208, 209, 210, 214, 219, 242, 247, 253, 254, 256, 257, 262, 263, 266, 297, 254, 255, 272, C.I. Pigmento Violeta 19, 23, 32, C.I. Pigmento azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 10 15:6, 16, 28, 56, 61, 60, 75, 80, C.I. Pigmento verde 7, 8, 10, 17, 36, 50. Los colorantes de matiz están presentes en una cantidad de 0.001 a 5% por peso, preferiblemente 0.01 a 1% por peso, con base en peso total de la mezcla de tinte seco.

15 Así la invención proporciona adicionalmente materiales de registro, que se han impreso con una composición de acuerdo con la invención.

Más aún, las formulaciones de tinte o composiciones de la invención son útiles como colorantes en los tóner electrofotográficos y desarrolladores, por ejemplo uno y dos tóner de componente en polvo, tóner magnéticos, tóner líquidos, tóner de polimerización y otros tóner especiales.

20 Ligadores de tóner típicos son polimerización de adición, resinas de poliadición y policondensación, tal como estireno, estireno-acrilato, estireno-butadieno, acrilato, poliéster, resinas fenólicas y, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, y también polietileno y polipropileno, en o para cuales ingredientes adicionales, tal como agentes de control de carga, ceras o agentes de flujo, pueden estar presentes o agregar posteriormente. Las formulaciones de tinte o composiciones de acuerdo con la invención son útiles adicionalmente como colorantes en polvo y materiales de recubrimiento en polvo, especialmente materiales de rociado en polvo triboeléctrico o electrostático, que se utilizan para cubrir las superficies de los artículos hechos por ejemplo de metal, madera, plástico, vidrio, cerámica, concreto, material textil, papel o caucho. Resinas de recubierta en polvo empleadas son típicamente resinas epoxi, carboxilo y hidroxilo que contiene resinas poliéster, resinas poliuretano y resinas acrílicas junto con agentes de curado habitual. Combinaciones de resinas también se utilizan. Por ejemplo, resinas epoxi se utilizan frecuentemente en combinación con carboxilo y hidroxilo que contiene resinas poliéster.

25 Las formulaciones de tinte o composiciones de la invención también son útiles como colorantes para filtros de color, para aditivos así como también la generación de color sustractiva (P. Gregory "Topics in Se aplica Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants" Plenum Press, New York 1991, página 15-25), y también como colorantes en tintas electrónicas para nuevos papeles electrónicos.

30 Los ejemplos aquí adelante ilustran la invención. Las temperaturas están en grados Celsius; las partes y porcentajes son en peso, a menos que se diga otra cosa.

40 Ejemplo

Síntesis de ácido 2-Amino-benztiazol-5-sulfónico

45 Se agregan 218 g de ácido 2-amino-nitrobenceno-5-sulfónico a 1100 ml de a 1.0 Molar de ácido sulfúrico a 5°C y se diazotiza. La suspensión resultante se agrega lentamente a una solución de 180 ml de agua, 152 g NH₄SCN y 5 g de Cu(SCN)₂ de 0 a 5°C y se agita durante un adicional de 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita en una suspensión caliente (90 a 95°C) de 1000 ml agua, 500 g de polvo de hierro y 17 g de un ácido clorhídrico al 37% y la suspensión resultante se agita hasta que la reducción se completa. Las mezclas se trae para un pH de más 50 de 9 y la pasta de hierro se filtra. El producto se precipita mediante el pH más bajo, se filtra, se lava y se seca. Así proporciona 200 g del producto (ácido 2-Amino-benztiazol-5-sulfónico) como una torta de prensa.

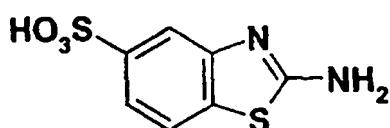
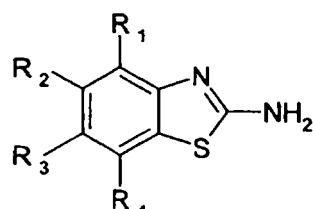


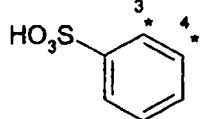
TABLA 1

Benzotiazoles sustituidos-Nr. 1 a Nr. 22

5 Los siguientes 2-aminobenzotiazoles se sintetizan de acuerdo con US4363913 mediante cierre del anillo oxidado de una arliurea que comprende poner en contacto la arliurea con ácido sulfúrico y una cantidad catalítica de un compuesto bromo o mediante benzotiazoles de tiureas N-arisustituidas mediante cierre del anillo oxidado por el uso de cloro como el agente oxidante y por la presencia de cantidades catalíticas de bromo de acuerdo con US4113732 al reducir el ácido 3-nitro-4-tiocianobencenosulfónico de acuerdo con GB 1594002 como se mostró anteriormente.



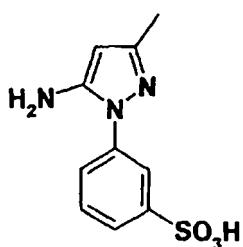
benztiazol-Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	SO ₃ H	H	H	H
2	SO ₃ H	H	CH ₃	H
3	SO ₃ H	H	OCH ₃	H
4	COOH	H	H	H
5	OCH ₃	H	H	H
6	H	OCH ₃	H	H
7	H	SO ₃ H	H	H
8	H	SO ₃ H	OCH ₃	H
9	H	SO ₂ NH ₂	H	H
10	H	H	SO ₃ H	H
11	H	H	COOH	H
12	H	H	COOCH ₃	H
13	H	H	COOEt	H
14	H	H	CH ₂	H
15	H	H	*NH-C(=O)-	H
16	H	H	OCH ₃	SO ₃ H
17	H	H	*O-CH ₂ -CH ₂ -OH	H
18	H	H	*SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	H
19	H	H	*SO ₂ -N(=O)-	
20	H	H	H	COOH
21	H	H	H	SO ₃ H

22	H	H	
5			

Ejemplo

10 *Síntesis de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol*

173 g de ácido metanílico se diazotizan de 0 a 5°C y se reducen mediante 269 g de sulfito de sodio en la presencia de hidrogencarbonato de sodio de 14 a 16°C. Despues de esta etapa el producto se hidroliza al agregar 330 g de ácido sulfúrico (85%) a 75°C. La hidracina resultante se filtra y a pH 7 se hace reaccionar con 82 g de nitrilo 3-Aminocrotónico. El producto se precipita al agregar 350 g de ácido clorhídrico, se filtra, se lava y se seca que proporciona una torta de prensa de 270 g de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol.

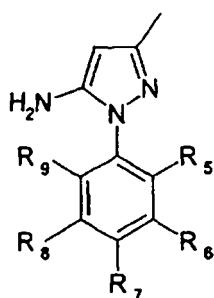


30

TABLA 2

Amino pirazoles sustituidos Nr. 1 a 20

35 Los siguientes amino pirazoles se obtienen en una forma similar descrita anteriormente. Si el grupo funcional fenilo se sustituye mediante un grupo amino, estos derivados se sintetizan via los derivados nitro correspondientes.



Aminopirazoles Nr.	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
1	SO ₃ H	H	H	H	H
2	CH ₃	H	SO ₃ H	H	H
3	SO ₃ H	H	H	SO ₃ H	H
4	H	SO ₃ H	H	H	H
5	H	SO ₃ H	NH ₂	H	H
6	H	SO ₃ H	OCH ₃	H	H
7	H	CH ₃	SO ₃ H	H	H
8	H	NH ₂	SO ₃ H	H	H

9	H		H	H	H
10	H	H	SO ₃ H	H	H
11(Referencia)	H	H	COOH	H	H
12	H	H		H	H
13			SO ₃ H	H	H
14	SO ₃ H			H	H
15	H			H	H
16	H			H	H
17	H			H	H
18	H			H	H
19	SO ₃ H			H	H
20	H			H	H

Ejemplo

55 Síntesis de tinte Nr. 1 (producto de acoplamiento de ácido 2-Amino-benziazol-5-sulfónico diazotizado y 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol)

60 A 500 g de ácido sulfúrico (98%) 40 g de nitrito de sodio se agregan y se enfrián a 5°C. A la solución enfriada 115 g de ácido 2-Amino-benziazol-5-sulfónico se agregan mientras se agrega 625 g de hielo molido para mantener la temperatura baja. Después que la diazotización del ácido 2-Amino-benziazol-5-sulfónico se ha completado, así la suspensión se agrega a la solución de 1000 ml de agua y 127 g de 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol. El pH se sube de un pH de 0 a 1 a un pH de 5 a 6 al agregar aproximadamente 1330 g de una solución al 30% de NaOH. La mezcla se agita hasta que se completa el acoplamiento. El tinte resultante se purifica, se desalina y se concentra. El tinte revela solidez excelente a la luz, solidez buena para el ozono y muestra un color amarillo muy brillante cuando se aplica al papel. La absorción máxima es 449,0 nm medida en el agua con acetato de sodio (2 g por litro).

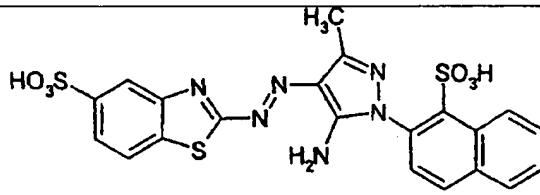
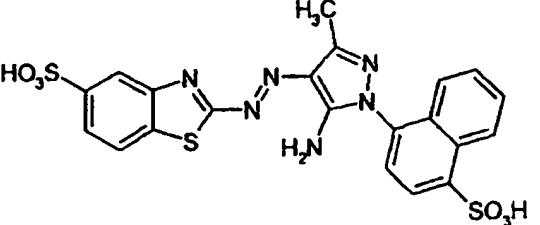
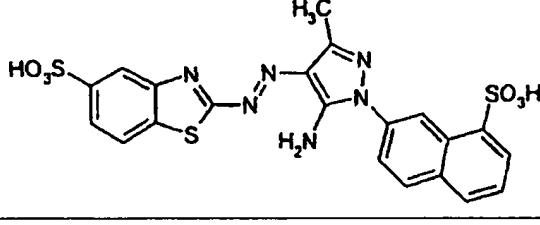
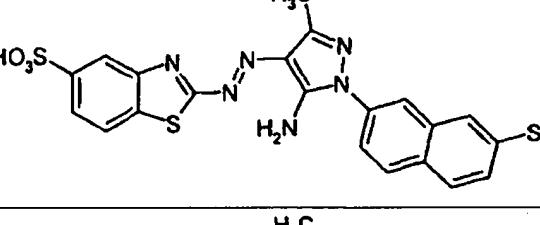
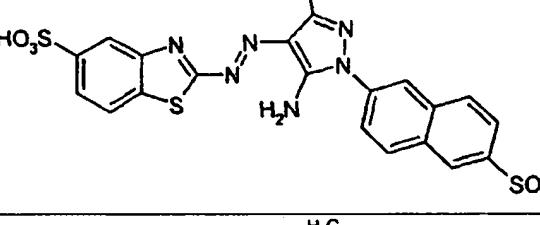
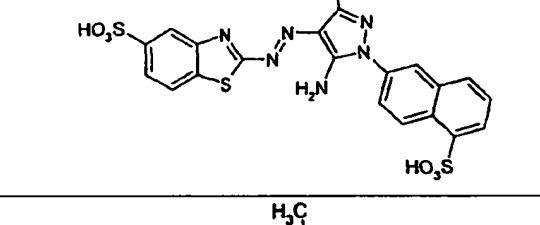
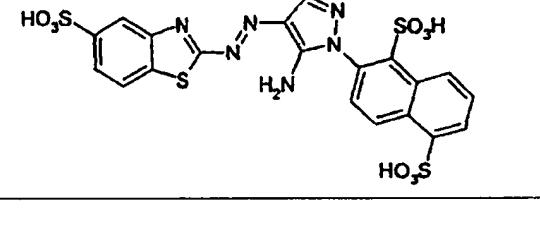
TABLA 3

Tinte Nr. 2 a tinte Nr. 42 (la absorción máxima se mide en el agua con acetato de sodio (2 g por litro))

Los siguientes ejemplos se sintetizan en una forma similar como se describe en el ejemplo 1 de GB1597959		
Tinte Nr	Estructura	λ_{\max}
2		408,3
3		404,9
4		427,4
5		435,1
6 (Referencia)		439,7
7		453,2

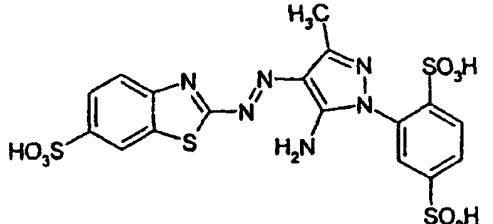
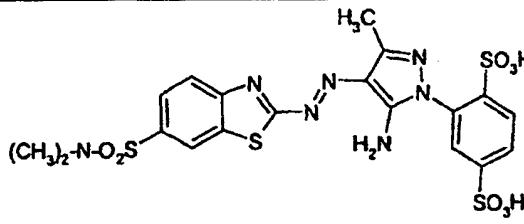
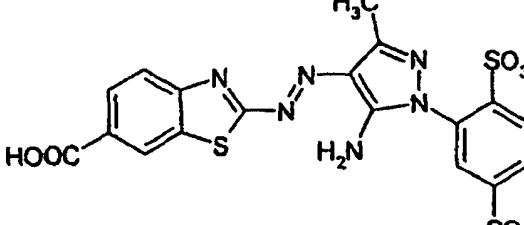
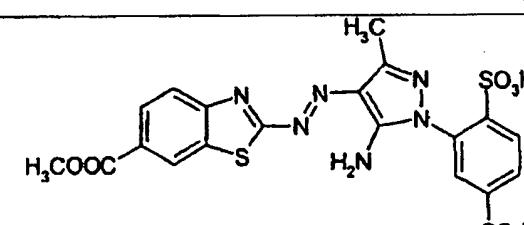
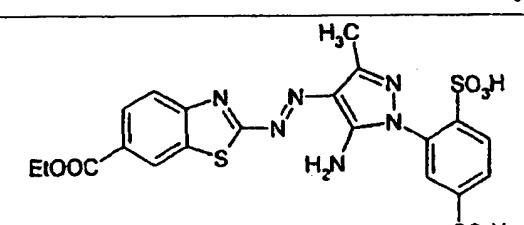
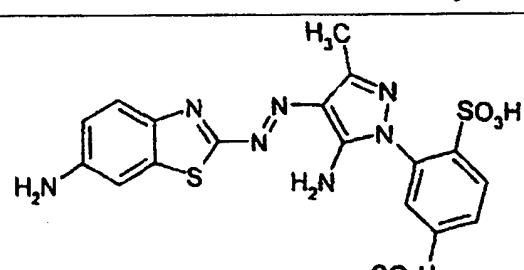
8		443,0
9		449,2
10		448,3
11		452,1
12		452,3
13		454,2
14		452,2

ES 2 318 171 T3

15		462,1
16		462,4
17		461,7
18		463,2
19		460,3
20		461,3
21		465,8

ES 2 318 171 T3

22		468,2
23		443,7
24		454,3
25		459,5
26		453,0
27		452,5
28		451,8

29		455,9
30		459,7
31		454,7
32		453,2
33		453,8
34		472,8

35		459,0
36		458,1
37		457,4
38		389,7
39		371,8
40		458,1
41		442,9

42		470,3
5		
10		

Ejemplo

15 *Formulación de tintas de chorro de tinta*

Una solución al 20% del colorante del ejemplo 1 se formula a una tinta de chorro de tinta, que comprende por lo menos 2,5% en peso de colorante 1, y se agregan los siguientes ingredientes a una solución agitada:

20 Ejemplo 1

12,5 % en peso de
25 20 % de solución de colorante 1 (= 2,5 %
en peso colorante 1)

30 15,0 % en peso de N-metil-2-pirrolidona
72,5 % en peso de agua

35 La tinta del ejemplo 1 que comprende el colorante 1 se filtra mediante micro-filtración (que tiene 0,45 micrómetros de poro) y está lista para utilizarla para impresión por chorro de tinta.

Las siguientes formulaciones se utilizan para imprimir materiales como se describió anteriormente. Tales composiciones se hacen mediante el mismo procedimiento como se describe en la formulación del ejemplo 1.

Ejemplo 2

40 12,5 % en peso de
20% de solución de colorante 1 (= 2,5 %
en peso del colorante 1)

45 15,0 % en peso de dietilenglicol
72,5 % en peso de agua

Ejemplo 3

50 12,5 % en peso de 20% de
solución de colorante 1 (= 2,5 % en peso
del colorante 1)

55 10,0 % en peso de N-metil-2-pirrolidona
60 5,0 % en peso de dietilenglicol
72,5 % en peso de agua

ES 2 318 171 T3

Ejemplo 4

5	12,5 % en peso 20% de solución de colorante 1 (= 2,5 % en peso del colorante 1)	de
10	10,0 % en peso 3,0 % en peso 74,5 % en peso	de dietilenglicol de dietilenglicol-mono-n-butiléter de agua

15 Ejemplo 5

20	10,0 % en peso	de tioglicol
25	5,0 % en peso	de N-metil-2-pirrolidona
30	72,5 % en peso	de agua

Ejemplo 6

30	12,5 % en peso	de
	20% de solución de colorante 1 (= 2,5 %	
	en peso del colorante 1)	
.		
35	10,0 % en peso	de dietilenglicol
	1,0 % en peso	de Emilgen 66
	76,5 % en peso	de agua

Ejemplo 7

45	12,5 % en peso 20% de solución de colorante 1 (= 2,5 % en peso del colorante 1)	de
50	5,0 % en peso 5,0 % en peso 2,0 % en peso 75,5 % en peso	de glicerol de dietilenglicol de trietanolamina de agua

55

60	25,0 % en peso 10% de solución de colorante 4 (= 2,5 % en peso del colorante 4)	de
65	20,0 % en peso 55,0 % en peso	de dietilenglicol de agua

ES 2 318 171 T3

Ejemplo 9

5 25,0 % en peso de
10% de solución de colorante 4 (= 2,5 %
en peso del colorante 4)
20,0 % en peso de 1,2 propilenglicol
55,0 % en peso de agua

Ejemplo 10

15	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 4 (= 2,5 %	
	en peso del colorante 4)	
20	8,0 % en peso	de dietilenglicol
	5,0 % en peso	de glicerol
	1,0 % en peso	de Emulgen 66
	61,0 % en peso	de agua

Ejemplo 11

30	12,5 % en peso	de
	20% de solución de colorante 4 (= 2,5 %	
	en peso del colorante 4)	
35	10,0 % en peso	de tioglicol
	5,0 % en peso	de dietilenglicol
	72,5 % en peso	de agua

40 Ejemplo 12

45	12,5 % en peso	de 20 % de solución de colorante 4 (= 2,5 % en peso del colorante 4)
50	10,0 % en peso	de tioglicol
	5,0 % en peso	de 1-propanol
	72,5 % en peso	de agua

Ejemplo 13

55 12,5 % en peso de
20% de solución de colorante 4 (= 2,5%
en peso del colorante 4)
60 15,0 % en peso de polietoxilado-(9)-trietanolamina
72,5 % en peso de agua

ES 2 318 171 T3

Ejemplo 14

5	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 7 (= 2,5 %	
	en peso del colorante 7)	
10	8,0 % en peso	de dietilenglicol
	4,0 % en peso	de dietilenglicol-mono-n-butiléter
	3,0 % en peso	de 1-propanol
	60,0 % en peso	de agua

15 Ejemplo 15

20	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 7 (= 2,5 % en peso del colorante 7)	
25	10,0 % en peso	de dietilenglicol
	5,0 % en peso	de N-metil-pirrolidona
	60,0 % en peso	de agua

30 Ejemplo 16

35 12,5 % en peso de
20% de solución de colorante 11 (= 2,5
% en peso del colorante 11)
20,0 % en peso de dietilenglicol
68,5 % en peso de agua

40

45	12,5 % en peso 20% de solución de colorante 11 (= 2,5 % en peso del colorante 11)	de
50	10,0 % en peso 5,0 % en peso 72,5 % en peso	de 1,5-pentandiol de etilenglicol de agua

55 Ejemplo 18

60 25,0 % en peso de
 10% de solución de colorante 16 (=
 2,5% en peso del colorante 16)
 15,0 % en peso de 2-[2-(2metoxietoxi)etoxi]-etanol
 60,0 % en peso de agua

ES 2 318 171 T3

Ejemplo 19

5	25,0 % en peso	de
	10 % de solución de colorante 16 (= 2,5 % en peso del colorante 16)	
10	15,0 % en peso	de N-(2-hidroxi)etil-2-pirrolidona
	60,0 % en peso	de agua

Ejemplo 20

15		25,0 % en peso de
		10% de solución de colorante 23 (= 2,5
		% en peso del colorante 23)
20	10,0 % en peso	de 2-dietilamino-1-etanol
		5,0 % en peso de
		o,o-bis-(2-aminopropil)-polietilenglicol
		500
25	60,0 % en peso	de agua

30 Ejemplo 21

	25,0 % en peso	de
35	10% de solución de colorante 23 (= 2,5 % en peso del colorante 23)	
	10,0 % en peso	de o-
	(2-aminoethyl)-polietilenglicol 750	
40	5,0 % en peso	de tioglicol
	60,0 % en peso	de agua

45 Ejemplo 22

50	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 25 (=	
	2,5% en peso del colorante 25)	
	10,0 % en peso	de 3-dimetilamino-1-propanol
	5,0 % en peso	de glicerol
	60,0 % en peso	de agua

Ejemplo 23

60 25,0 % en peso de
10% de solución de colorante 25 (= 2,5
% en peso del colorante 25)
65 10,0 % en peso de dietilenglicol

ES 2 318 171 T3

5,0 % en peso de ciclohexanol
60,0 % en peso de agua

5

Ejemplo 24

Ejemplo 25

20	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 32 (= 2,5	
	% en peso del colorante 32)	
25	10,0 % en peso	de dietilenglicol
	5,0 % en peso	de
	o,o-bis-(3-aminopropil)-polietilenglicol	
30	1500	
	60,0 % en peso	de agua

35 Ejemplo 26

40	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 36 (=	
	2,5% en peso del colorante 36)	
	10,0 % en peso	de 3-dimetilamino-1-propanol
	5,0 % en peso	de tiodiglicol
45	60,0 % en peso	de agua

Ejemplo 27

50	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 38 (= 2,5	
	% en peso del colorante 38)	
55	10,0 % en peso	de 2-(2-dietilaminoetoxi)-etanol
	5,0 % en peso	de glicerol
	60,0 % en peso	de agua

60

65

ES 2 318 171 T3

Ejemplo 28

5	25,0 % en peso	de
	10% de solución de colorante 41 (= 2,5	
	% en peso del colorante 41)	
10	10,0 % en peso	de dietilenglicol
	1,0 % en peso	de Emulgen 66
	64,0 % en peso	de agua

Ejemplos de aplicación

15 Cada una de la tintas como se indicó anteriormente se introducen en una impresora HP 880C DeskJet y se imprime sobre un papel para chorro de tinta A4 HP Premium (HP y DeskJet son marcas comerciales registradas de Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA). Se han probado diferentes propiedades de impresiones y tienen buena a excelente solidez contra el ozono y la luz. Las impresiones son brillantes y tienen un buen matiz amarillo.

20

25

30

35

40

45

50

55

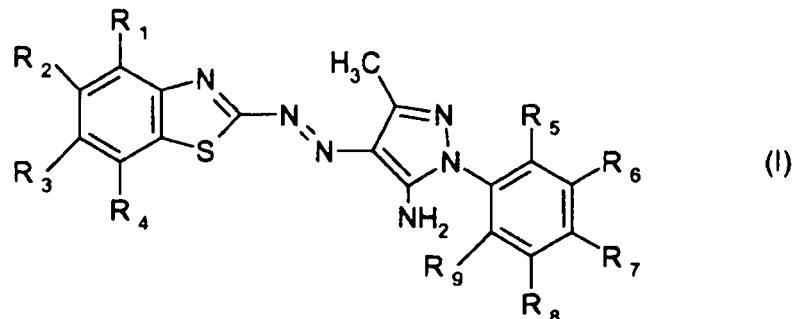
60

65

REIVINDICACIONES

1. Tinte de acuerdo con la fórmula (I)

5



20 en donde

R₁, R₂, R₃, R₄, independientemente uno del otro significa H, SO₃H, SO₂R, SO₂NR'R'', COOR, COOH, OH, alquilo, arilo, alcoxi, NCOCH₃, o NR'R'', o dos sustituyentes vecinos R₁, R₂, R₃, o R₄ forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional benzotiazol y se puede sustituir o no sustituir mediante SO₃H y en donde por lo menos dos de los sustituyentes R₁, R₂, R₃ o R₄ significa H;

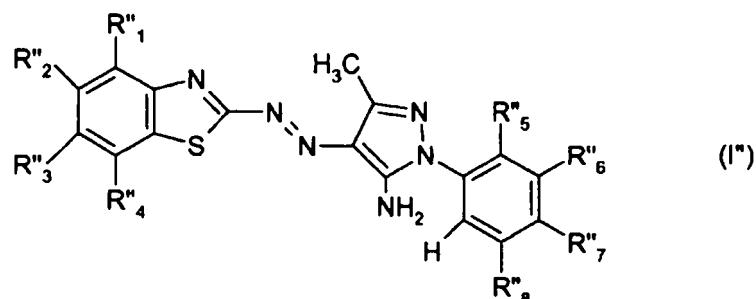
25 R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ independientemente uno del otro significa H, alquilo, arilo, alcoxi, SO₃H, SO₂R, NR'R'', o dos sustituyentes vecinos los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈ o R₉ forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo y se puede sustituir o no sustituir mediante SO₃H y en donde por lo menos dos de los R₅, R₆, R₇, R₈ o R₉ significa H;

30 R es H, grupo alquilo o arilo que se puede sustituir o no sustituir o R' y R'' son independientemente el uno del otro H, grupos alquilo o alcoxi o arilo que se pueden sustituir o no sustituir;

35 con la condición que por lo menos uno de los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ son diferentes de H, y el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) lleva por lo menos un grupo sulfo, que se localiza en los componentes de acoplamiento, que significa que por lo menos uno de los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ significa un grupo sulfo o en el caso en donde dos sustituyentes vecinos los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈ o R₉ forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo estos anillos hibridados se sustituyen por lo menos mediante un grupo sulfo que se localiza en el anillo fenilo original o que se localiza en el anillo nuevamente formado mediante los dos sustituyentes vecinos R₅, R₆, R₇, R₈, así como también sus sales y/o sus mezclas.

40 2. El tinte de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque R₉ significa H.

45 3. El tinte de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado** porque ellos tienen la fórmula (I'')



60

en donde

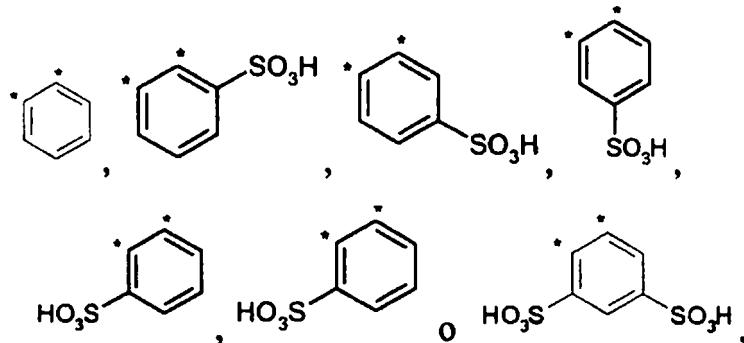
65 R''₁, R''₂, R''₃, R''₄, independientemente uno del otro significa H, SO₃H, SO₂CH₂CH₂-OH, SO₂NH₂, SO₂N(CH₃)₂, COOH, COOCH₃, COOCH₂CH₃, CH₃, CH₂CH₃, OCH₂CH₂OH, NCOCH₃, N(CH₃)₂ o NH₂, o dos sustituyentes vecinos los sustituyentes R''₁, R''₂, R''₃, o R''₄ forman juntos un anillo de seis miembros que se hibrida al grupo funcional benzotiazol y se puede sustituir o no sustituir mediante SO₃H y en donde por lo menos dos de los sustituyentes R''₁, R''₂, R''₃ o R''₄ significa H;

$R''_5, R''_6, R''_7, R''_8, R''_9$, independientemente uno del otro significa H, metilo, etilo, arilo, metoxi o etoxi, SO_3H , $SO_2CH_2CH_2OH$, NH_2 , en donde por lo menos uno de los R''_5, R''_6, R''_7 o R''_8 significa H

5 con la condición que por lo menos uno de los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 son diferentes de H, y el compuesto de acuerdo con la fórmula (I) lleva por lo menos un grupo sulfo, que se localiza en los componentes de acoplamiento, que significa que por lo menos uno de los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 significa un grupo sulfo o en el caso en donde dos sustituyentes vecinos los sustituyentes R_5, R_6, R_7, R_8 o R_9 forman juntos un anillo que se hibrida al grupo funcional fenilo estos anillos hibridados se sustituyen por lo menos mediante un grupo sulfo que se localiza en el anillo fenilo original o que se localiza en el anillo nuevamente formado mediante los dos sustituyentes vecinos R_5, R_6, R_7, R_8 .

10 4. El tinte de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3 **caracterizado** porque el anillo de seis miembros que se hibrida al fenilo tiene uno de la fórmula

15



20

25

30 en donde el asterisco significa el punto de unión al fenilo.

5. Una tinta para impresión de chorro de tinta o una pasta para impresión o una preparación de tinte líquido que comprende por lo menos una de los tintes de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 o 3 o 4.

35 6. Uso de por lo menos uno de los tintes de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 o 3 o 4 para tinturar o imprimir o imprimir por chorro de tinta sustratos orgánicos.

40 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado** porque el sustrato orgánico es papel o un sustrato de papel.

45 8. Tinte de sustratos orgánicos o impresión con por lo menos uno de los tintes de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 o 3 o 4.

9. El sustrato de impresión o tinte de acuerdo con la reivindicación 8 **caracterizado** porque el sustrato orgánico es papel o un sustrato de papel.

50

55

60

65