



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 400**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
C09B 47/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03748272 .6**
86 Fecha de presentación : **19.09.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1554354**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Compuestos de ftalocianina, composiciones de tinta que comprenden dichos compuestos, y proceso de impresión con los mismos.**

30 Prioridad: **12.10.2002 GB 0223817**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **FUJIFILM Imaging Colorants Limited**
P.O. Box 42 Hexagon Tower
Blackley, Manchester M9 8ZS, GB

72 Inventor/es: **Patel, Prakash**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Compuestos de ftalocianina, composiciones de tinta que comprenden dichos compuestos, y proceso de impresión con los mismos.

Esta invención se refiere a un proceso de impresión por chorro de tinta, a composiciones y tintas adecuadas para uso en este proceso, a nuevos compuestos a partir de los cuales se pueden preparar estas composiciones y tintas, a sustratos impresos y a cartuchos para impresoras de chorro de tinta.

La impresión por chorro de tinta es una técnica de impresión sin impacto en la cual gotitas de tinta son eyectadas a través de una tobera fina sobre un sustrato sin poner la tobera en contacto con el sustrato.

Existen muchos requerimientos exigentes de eficiencia para tintes y tintas utilizados en la impresión por chorro de tinta. Por ejemplo, aquéllos proporcionan deseablemente imágenes netas y no plumosas que tienen solidez al agua, la luz y el ozono, y densidad óptica satisfactorias. En muchos casos se requiere que las tintas sequen rápidamente cuando se aplican a un sustrato para prevenir el manchado, pero aquéllas no deben formar una costra en la punta de una tobera de chorro de tinta, dado que ello detendría el funcionamiento de la impresora. Las tintas deberían ser además estables al almacenamiento a lo largo del tiempo sin descomponerse o formar un precipitado que pudiera bloquear las finas toberas de la impresora.

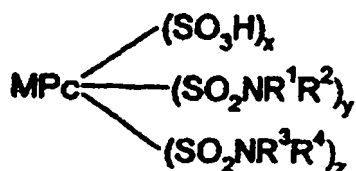
Se conocen tintes que contienen un solo grupo de ftalocianina de cobre y su uso en una impresora de chorro de tinta. Por ejemplo, se utilizan como colorantes en tintas comerciales de impresión por chorro de tinta C.I. Direct Blue 199 y C.I. Direct Blue 86. Existen también ftalocianinas más recientes tales como las descritas en el documento US 6.149.722. Sin embargo, existe una necesidad continuada de proporcionar colorantes que tengan propiedades superiores en tintas de impresión por chorro de tinta.

Un problema particular para una impresión de calidad fotorrealística es el de la permanencia, que es la capacidad de los colorantes utilizados en la producción de una impresión fotográfica para retener sus propiedades de color a lo largo de cierto número años. Un factor fundamental que contribuye a la deficiente permanencia de las impresiones es la extinción de los colorantes impresos por los contaminantes atmosféricos, tales como el ozono.

Se ha encontrado ahora que ciertos colorantes azules, cuando se utilizan en procesos de impresión por chorro de tinta, producen impresiones con permanencia mejorada y especialmente solidez mejorada al ozono.

Así, de acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para formar una imagen sobre un sustrato que comprende aplicar al mismo una composición que comprende:

(a) un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo:

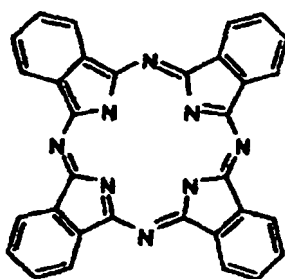


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2)



Fórmula (2)

ES 2 268 400 T3

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,8;

y y z son ambos mayores que 0; y

la suma de (x+y+z) es 2,4 a 4,5; y

(b) un medio líquido:

por medio de una impresora de chorro de tinta.

La impresora de chorro de tinta aplica preferiblemente la composición al sustrato en forma de gotitas que son eyectadas a través de un pequeño orificio sobre el sustrato. Las impresoras de chorro de tinta preferidas son impresoras de chorro de tinta piezoeléctricas e impresoras de chorro de tinta térmicas. En las impresoras de chorro de tinta térmicas, se aplican pulsos de calor programados a la tinta que se encuentra en un depósito por medio de una resistencia adyacente al orificio, haciendo con ello que la tinta sea eyectada del orificio en forma de pequeñas gotitas dirigidas hacia el sustrato durante el movimiento relativo entre el sustrato y el orificio. En las impresoras de chorro de tinta piezoeléctricas, la oscilación de un pequeño cristal causa la eyección de la tinta desde el orificio. Alternativamente, la tinta puede ser eyectada por un accionador electromecánico conectado a una paleta o pistón movable, por ejemplo como se describe en la Solicitud de Patente Internacional WO 00/48938 y la Solicitud de Patente Internacional WO 00/55089.

El sustrato es preferiblemente papel, plástico, textil, metal o vidrio, más preferiblemente papel, una diapositiva de proyección suspendida o un material textil, especialmente papel.

Los papeles preferidos son papeles lisos, tratados o recubiertos que pueden tener un carácter ácido, alcalino o neutro.

Es particularmente preferido el papel de calidad fotográfica.

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula (1), R^1 , R^2 y R^3 son todos ellos H.

En el compuesto de Fórmula (1), R^4 puede comprender más de un grupo hidroxilo, aunque preferiblemente R^4 comprende un solo grupo hidroxilo.

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula (1) R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} insustituido, más preferiblemente hidroxialquilo C_2 .

Sustituyentes opcionales preferidos que pueden estar presentes en R^4 se seleccionan independientemente de: alcoxi opcionalmente sustituido (preferiblemente alcoxi C_{1-4}), arilo opcionalmente sustituido (preferiblemente fenilo), ariloxi opcionalmente sustituido (preferiblemente fenoxi); heterocíclico opcionalmente sustituido, poli(óxido de alquileo) (preferiblemente poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno), carboxi, fosfato, sulfo, nitro, ciano, halo, ureido, $-SO_2F$, hidroxilo, éster, $-NR^5R^6$, $-COR^5$, $-CONR^5R^6$, $-NHCOR^5$, carboxiéster, sulfona, y $-SO_2NR^5R^6$, en donde R^5 y R^6 son cada uno independientemente H o alquilo opcionalmente sustituido (especialmente alquilo C_{1-4}). Sustituyentes opcionales para cualquiera de los sustituyentes descritos para R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden seleccionarse de la misma lista de sustituyentes.

Se prefiere especialmente que en el compuesto de Fórmula (1), R^1 , R^2 y R^3 sean todos ellos H y R^4 sea hidroxialquilo C_{1-4} , particularmente $-CH_2CH_2OH$.

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula (1), x es mayor que 0 y menor que 1,5, más preferiblemente x es mayor que 0 y menor que 1,2, especialmente x es mayor que 0,05 y menor que 1,0, más especialmente x es mayor que 0,05 y menor que 0,8 y particularmente x es mayor que 0,05 y menor que 0,5.

Preferiblemente, en el compuesto de Fórmula (1), la suma de y+z está comprendida en el intervalo que va desde 2,4 a 4,2, más preferiblemente de 2,7 a 4,1.

En el compuesto de Fórmula (1), la suma de (x + y + z) es preferiblemente 3,5 a 4,5, más preferiblemente la suma de (x + y + z) es 3,8 a 4,2, y especialmente la suma de (x + y + z) es 4,0.

Los valores para x, y y z en los compuestos de Fórmula (1) representan todos ellos medias estadísticas.

Los sustituyentes representados por x, y y z pueden estar presentes en cualquier posición disponible en el sistema de anillos de la ftalocianina.

ES 2 268 400 T3

Los grupos ácidos o básicos en los compuestos de Fórmula (1), particularmente los grupos ácidos, se encuentran preferiblemente en la forma de una sal. Así, las fórmulas representadas en esta memoria incluyen los compuestos en forma de ácido libre y en forma de sal.

5 Sales preferidas son sales de metal alcalino, especialmente de litio, sodio y potasio, sales de amonio y sales de amonio sustituido (con inclusión de aminas cuaternarias tales como $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) y mezclas de las mismas. Son especialmente preferidas sales con sodio, litio, amoniaco y aminas volátiles, más especialmente sales de sodio. Los compuestos pueden convertirse en una sal utilizando técnicas conocidas.

10 Los compuestos de Fórmula (1) pueden existir en formas tautómeras distintas de las representadas en esta memoria descriptiva. Estos tautómeros están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

Los compuestos de Fórmula (1) se pueden preparar por condensación de ftalocianina de cobre o de níquel que lleva grupos cloruro de sulfonilo y grupos ácido sulfónico con compuestos de fórmula HNR^1R^2 y HNR^3R^4 en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define anteriormente en esta memoria. Muchos compuestos de fórmula HNR^1R^2 y HNR^3R^4 están disponibles comercialmente, por ejemplo amoniaco y eta-nolamina, y otros pueden ser preparados fácilmente por una persona con experiencia ordinaria. La condensación se realiza preferiblemente en agua a un pH superior a 7. Típicamente, la condensación se realiza a una temperatura de 30 a 70°C y la condensación se completa usualmente en menos de 24 horas. Los compuestos de fórmula HNR^1R^2 y HNR^3R^4 pueden utilizarse como una mixtura o condensarse secuencialmente con dicho compuesto de ftalocianina.

Las ftalocianinas de cobre y níquel que llevan grupos cloruro de sulfonilo y opcionalmente grupos ácido sulfónico pueden prepararse por clorosulfonación de ftalocianina de cobre o níquel, v.g. utilizando ácido clorosulfónico y opcionalmente un agente de cloración (v.g. POCl_3 , PCl_5 o cloruro de tionilo).

25 Composiciones preferidas comprenden:

(a) desde 0,01 a 30 partes de un compuesto de Fórmula (1); y

30 (b) desde 70 a 99,99 partes de un medio líquido.

El número de partes de componentes (a) es preferiblemente de 0,1 a 20, más preferiblemente de 0,5 a 15, y especialmente de 1 a 5 partes. El número de partes de componente (b) es preferiblemente de 99,9 a 80, más preferiblemente de 99,5 a 85, especialmente de 99 a 95 partes.

35 Preferiblemente, el componente (a) se disuelve por completo en el componente (b). Preferiblemente, el componente (a) tiene una solubilidad en el componente (b) a 20°C de al menos 10%. Esto permite la preparación de concentrados de tinte líquidos que pueden utilizarse para preparar tintas más diluidas y reduce la probabilidad de que el tinte precipite si se produce evaporación del medio líquido durante el almacenamiento.

40 Medios líquidos preferidos incluyen agua, una mezcla de agua y disolvente orgánico y disolvente orgánico exento de agua.

45 Cuando el medio comprende una mezcla de agua y disolvente orgánico, la relación en peso de agua a disolvente orgánico es preferiblemente de 99:1 a 1:99, más preferiblemente de 99:1 a 50:50 y especialmente de 95:5 a 80:20.

Se prefiere que el disolvente orgánico presente en la mixtura de agua y disolvente orgánico sea un disolvente orgánico miscible con el agua o una mezcla de tales disolventes. Disolventes orgánicos miscibles con el agua preferidos incluyen alcanos C_{1-6} , preferiblemente metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, ciclopentanol y ciclohexanol; amidas lineales, preferiblemente dimetilformamida o dimetilacetamida; cetonas y cetona-alcoholes, preferiblemente acetona, metil-éter-cetona, ciclohexanona y diacetona-alcohol; éteres miscibles con el agua, preferiblemente tetrahidrofurano y dioxano; dioles, preferiblemente dioles que tengan 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo pentano-1,5-diol, etilen-glicol, propilen-glicol, butilen-glicol, pentilen-glicol, hexilen-glicol y tiodiglicol y oligo- y poli-alquilenglicoles, preferiblemente dietilen-glicol, trietilen-glicol, polietilen-glicol y polipropilen-glicol; trioles, preferiblemente glicerol y 1,2,6-hexanotriol; mono-alquil C_{1-4} -éteres de dioles, preferiblemente mono-alquil C_{1-4} -éteres de dioles que tienen 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol, 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol y etilenglicol-monoaliléter; amidas cíclicas, preferiblemente 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, caprolactama y 1,3-dimetilimidazol-idona; éteres cíclicos, preferiblemente caprolactona; sulfóxidos, preferiblemente dimetil-sulfóxido y sulfolano. Preferiblemente, el medio líquido comprende agua y 2 o más, especialmente de 2 a 8, disolventes orgánicos miscibles con el agua.

65 Disolventes orgánicos miscibles con el agua especialmente preferidos son amidas cíclicas, especialmente 2-pirrolidona, N-metil-pirrolidona y N-etil-pirrolidona; dioles, especialmente 1,5-pentano-diol, etilenglicol, tiodiglicol, dietilenglicol y trietilenglicol; y mono-alquil C_{1-4} - y alquil C_{1-4} -éteres de dioles, más preferiblemente mono-alquil C_{1-4} -éteres de dioles que tienen 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxi-2-etoxi-2-etoxietanol.

ES 2 268 400 T3

Ejemplos de medios líquidos adecuados adicionales que comprenden una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos se describen en los documentos US 4.963.189, US 4.703.113, US 4.626.284 y EP 4.251.50A.

5 Cuando el medio líquido comprende un disolvente orgánico exento de agua (es decir que contiene menos de 1% en peso de agua) el disolvente tiene preferiblemente un punto de ebullición de 30° a 200°C, más preferiblemente de 40° a 150°C, y especialmente de 50° a 125°C. El disolvente orgánico puede ser inmiscible con el agua, miscible con el agua o tratarse de una mezcla de tales disolventes. Disolventes orgánicos miscibles con el agua preferidos son cualquiera de los disolventes orgánicos miscibles con el agua descritos anteriormente en esta memoria y mezclas de los mismos. Disolventes inmiscibles con el agua preferidos incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos; ésteres, 10 preferiblemente acetato de etilo; hidrocarburos clorados, preferiblemente CH₂Cl₂; y éteres, preferiblemente dietil-éter; y mezclas de los mismos.

15 Cuando el medio líquido comprende un disolvente orgánico inmiscible con el agua, se incluye preferiblemente un disolvente polar debido a que éste mejora la solubilidad del compuesto en el medio líquido. Ejemplos de disolventes polares adecuados incluyen alcoholes C₁₋₄.

20 Teniendo en cuenta las preferencias indicadas anteriormente, es especialmente preferido que en el caso en que el medio líquido es un disolvente orgánico exento de agua, el mismo comprenda una cetona (especialmente metil-etil-cetona) y/o un alcohol (especialmente un alcohol C₁₋₄, más especialmente etanol o propanol.

25 El disolvente orgánico exento de agua puede ser un solo disolvente orgánico o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos. Se prefiere que, cuando el medio es un disolvente orgánico exento de agua, el mismo sea una mezcla de 2 a 5 disolventes orgánicos diferentes. Esto permite seleccionar un medio que proporcione un buen control sobre las características de secado y la estabilidad al almacenamiento de la tinta.

Medios líquidos que comprenden un disolvente orgánico exento de agua son particularmente útiles en los casos en que se requieren tiempos de secado rápidos y particularmente cuando se imprime sobre sustratos hidrófobos y no absorbentes, por ejemplo plásticos, metal y vidrio.

30 Los medios líquidos pueden contener también componentes adicionales utilizados convencionalmente en tintas para impresión por chorro de tinta, por ejemplo modificadores de la viscosidad y la tensión superficial, inhibidores de corrosión, biocidas, agentes reductores de la "kogación" y agentes tensioactivos que pueden ser iónicos o no iónicos.

35 Aunque no es usualmente necesario, pueden añadirse colorantes adicionales a la composición para modificar las propiedades de tono y eficiencia. Ejemplos de tales componentes incluyen C.I. Direct Yellow 86, 132, 142 y 173; C.I. Direct Blue 199, y 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 y 195; C.I. Acid Yellow 23; y cualquiera de los tintes utilizados en las impresoras de chorro de tinta vendidas por Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. & Lexmark International. La adición de tales tintes adicionales puede aumentar la solubilidad global conduciendo a menos "kogación" (bloqueo de las toberas) para la tinta resultante.

40 A fin de que las composiciones no bloqueen las toberas de la impresora de chorro de tinta durante el uso, las mismas se preparan preferiblemente utilizando ingredientes de alta pureza y/o por purificación de la composición después que se ha preparado la misma. Técnicas de purificación adecuadas son bien conocidas, v.g. ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico y combinaciones de las mismas (sea antes o después de incorporarlas en una composición de acuerdo con la presente invención). Esta purificación da como resultado la eliminación de sustancialmente la totalidad de las sales inorgánicas y los sub-productos resultantes de su síntesis. Dicha purificación facilita la preparación de una solución acuosa de viscosidad baja adecuada para uso en una impresora de chorro de tinta.

50 Preferiblemente, la composición tiene una viscosidad menor que 20 cP, más preferiblemente menor que 10 cP, especialmente menor que 5 cP, a 25°C. Estas composiciones de baja viscosidad son particularmente adecuadas para aplicación a sustratos por medio de impresoras de chorro de tinta.

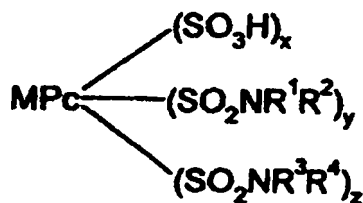
55 Preferiblemente, la composición contiene menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, especialmente menos de 100 ppm, más especialmente menos de 10 ppm en total de iones metálicos bivalentes y trivalentes (distintos de cualesquiera iones metálicos bivalentes y trivalentes unidos a un componente de la composición). Los metales bivalentes y trivalentes libres pueden formar complejos insolubles durante el almacenamiento que podrían bloquear las toberas de la impresora de chorro de tinta.

60 Preferiblemente, la composición se ha filtrado a través de un filtro que tiene un tamaño medio de poro menor que 10 µm, más preferiblemente menor que 3 µm, especialmente menor que 2 µm, más especialmente menor que 1 µm. Esta filtración elimina el material particulado que podría, en caso contrario, bloquear las finas toberas encontradas en muchas impresoras de chorro de tinta.

65 Preferiblemente, la composición contiene menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, especialmente menos de 100 ppm, más especialmente menos de 10 ppm en total de iones haluro. Niveles elevados de iones haluro pueden causar efectos perjudiciales tales como, por ejemplo, corrosión de las partes metálicas en los cabezales de la impresora de chorro de tinta.

Un segundo aspecto de la invención proporciona una composición que comprende:

(a) un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo:

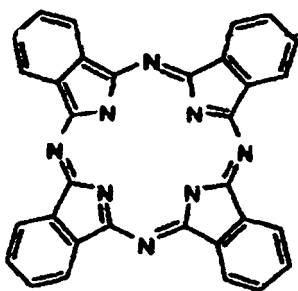


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2):



Fórmula (2)

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,8;

y y z son ambos mayores que 0;

la suma de (x+y+z) es 2,4 a 4,5; y

(b) un medio líquido que comprende agua y un disolvente orgánico o un disolvente orgánico exento de agua.

Composiciones preferidas son como se describe en el primer aspecto de la invención.

Preferencias para los compuestos de Fórmula (1) son las descritas y preferidas en el primer aspecto de la invención.

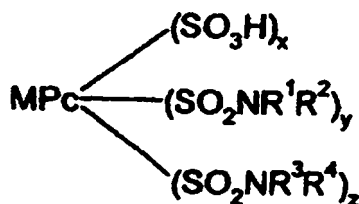
El disolvente orgánico en la mezcla de agua y disolvente orgánico es como se prefiere en el primer aspecto de la invención.

El disolvente orgánico exento de agua es como se prefiere en el primer aspecto de la invención.

Es particularmente preferido que la composición de acuerdo con el segundo aspecto de la invención sea una tinta para impresión por chorro de tinta o un concentrado de tinte líquido. Los concentrados son útiles como medio para transportar colorante y minimizar con ello los costes asociados con el secado del tinte y el transporte del exceso de líquido.

ES 2 268 400 T3

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo:

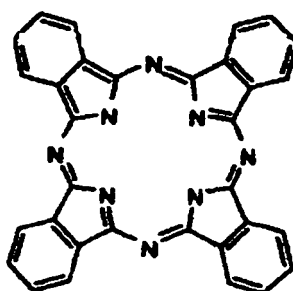


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2):



Fórmula (2)

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,0;

y y z son ambos mayores que 0; y

la suma de $(x+y+z)$ es 2,4 a 4,5.

Los compuestos de Fórmula (1) son como se prefiere en el primer aspecto de la invención.

Los compuestos de Fórmula (1) se pueden preparar como se describe en el primer aspecto de la invención.

Los compuestos de Fórmula (1) tienen tonos azules atractivos e intensos y son colorantes valiosos para uso en la preparación de tintas para impresión por chorro de tinta. Aquéllos se benefician de un balance satisfactorio de solubilidad, estabilidad al almacenamiento y solidez al agua y la luz. En particular, aquéllos exhiben una solidez excelente a la luz y el ozono. Adicionalmente, aquéllos pueden prepararse a partir de compuestos intermedios económicos, evitando la complejidad y el gasto que están involucrados en la fabricación de algunas de las ftalocianinas más elaboradas.

Un cuarto aspecto de la invención proporciona una composición que comprende un compuesto de Fórmula (1) de acuerdo con el tercer aspecto de la invención y un medio líquido. Medios líquidos preferidos incluyen agua, una mezcla de agua y disolvente orgánico y disolvente orgánico exento de agua como se describe en el primer aspecto de la invención.

Un quinto aspecto de la presente invención proporciona papel, plástico, textil, metal o vidrio, más preferiblemente papel, una diapositiva de proyector con espejo o un material textil, especialmente papel y más especialmente papeles ordinarios, provistos de recubrimiento o tratados y particularmente papel de calidad fotográfica impreso por medio de un proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención, con una composición de acuerdo con el segundo o cuarto aspectos de la invención o con un compuesto de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

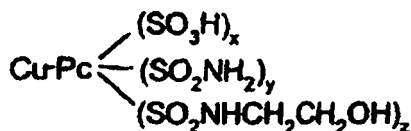
Un sexto aspecto de la presente invención proporciona un cartucho para impresora de chorro de tinta que comprende una cámara y una tinta en el cual la tinta se encuentra en la cámara y la tinta es como se define en el segundo o cuarto aspectos de la presente invención.

ES 2 268 400 T3

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa.

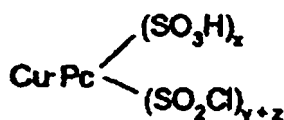
Ejemplo 1

Preparación del tinte siguiente en el cual x es 0,8 y $(y+z)$ es 3,2



Etapas 1

Preparación de:



Se añadió ftalocianina de cobre (118,7 g: relación molar 1) en porciones a una mezcla de ácido clorosulfónico agitado (310 ml:relación molar 23) y oxocloruro de fósforo (37,8 ml:relación molar 2) mientras se mantenía la temperatura en el intervalo de 50 a 60°C. La mezcla se calentó gradualmente a 140°C, y se mantuvo a dicha temperatura, con agitación, durante 3 horas. La mezcla de reacción se vertió luego en una mezcla de hielo (3 kg), agua (1400 ml) y cloruro de sodio (160 g). El precipitado que se formó se recogió por filtración a presión reducida y se lavó con salmuera al 3% (500 ml) antes de utilizarlo en la etapa 2.

Etapas 2

Preparación del tinte del título

Se mezclaron agua (2 litros), etanolamina (24,6 g, relación molar 2) y solución de amoníaco al 35% (20 g: relación molar 2) en un vaso de precipitados de 5 litros y se pusieron luego en un baño de hielo (pH = 11,5, temperatura 8°C). La pasta de ftalocianina-cloruro de sulfonilo (relación molar 1), resultante de la etapa 1 anterior, se añadió lentamente a la mixtura mientras que se mantenía la temperatura por debajo de 5°C y el pH se mantenía a pH 8 por adición de hidróxido de sodio al 10% v/v. La mezcla de reacción se dejó en reposo durante una noche a la temperatura ambiente y se calentó luego a 40°C durante 4 horas. Se añadió cloruro de sodio (50% p/v) y el precipitado resultante se recogió por filtración a presión reducida y se desaló por diálisis para obtener el tinte del título en el cual x es 0,8 e $(y+z)$ es 3,2.

Ejemplos 2 a 9

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que las relaciones molares de POCl_3 , etanolamina y amoníaco fueron como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplos 10 a 16

Etapas 1

Se repitió el método del Ejemplo 1, etapa 1, excepto que la relación molar de POCl_3 utilizada en cada ejemplo fue como se muestra en la Tabla 1.

Etapas 2

Se mezclaron agua (1 litro) y etanolamina (12 g), (relación molar 1) y se pusieron luego en un baño de hielo. Las pastas de ftalocianina-cloruro de sulfonilo (relación molar 1) preparadas como se describe en la etapa 1 se añadieron lentamente a la mixtura mientras se mantenía la temperatura por debajo de 5°C y el pH se mantenía a pH 8 por adición de solución de amoníaco al 10% v/v. La mezcla de reacción se dejó en reposo durante una noche a la temperatura ambiente y se calentó luego a 40°C durante 4 horas. Se añadió cloruro de sodio (20% p/v) y el precipitado resultante se recogió por filtración a presión reducida y se desaló por diálisis para obtener los tintes de ftalocianina descritos en los Ejemplos 10 a 16 de la Tabla 1 siguiente.

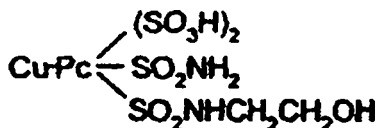
TABLA 1

Ejemplo	POCl ₃ (relación molar)	Etanolamina (relación molar)	Amoniaco (relación molar)	x	y+z
2	2	4	2	0,1	4,0
3	2	6	2	0,1	4,0
4	2	2	4	1,1	3,0
5	2	2	6	1,0	3,0
6	2,5	2	4	0,4	3,4
7	2,5	4	2	0,2	3,6
8	2,5	2	6	0,2	3,4
9	2,5	2	2	0,6	3,2
10	1,5	1	AR	1,3	2,8
11	2	1	AR	0,8	3,2
12	2,5	1	AR	1,4	2,6
13	3	1	AR	0,8	3,2
14	3,5	1	AR	0,4	3,6
15	3,8	1	AR	0,4	3,8
16	1	1	AR	0,7	3,4

AR - según se requiera para ajustar el pH en el paso (b) a pH 8,0.

Ejemplo Comparativo

El tinte de ftalocianina:



se preparó como se describe en el Ejemplo 1 del documento US 6.149.722, cuya preparación se incorpora en esta memoria por referencia.

Ejemplos 17 a 33

Preparación de las tintas 1 a 16

Los compuestos de los Ejemplos 1 a 16 (3,5 g) se disolvieron en 100 ml de un medio líquido constituido por 2-pirrolidona/tiodiglicol/Sufynol™ 465 en una relación en peso de 5:5:1. En la Tabla 2 siguiente, la Tinta 1 contiene el compuesto del Ejemplo 1, la Tinta 2 el compuesto del Ejemplo 2, y así sucesivamente.

Preparación de la Tinta Comparativa

El compuesto del Ejemplo Comparativo (3,5 g) se disolvió en 100 ml de un medio líquido constituido por 2-pirrolidona/tiodiglicol/Sufynol™ 465 en una relación en peso de 5:5:1.

Ejemplo 34

Solidez al Ozono

Las Tintas de los Ejemplos 1 a 16 y la Tinta Comparativa se imprimieron sobre una diversidad de papeles utilizando una impresora Canon 5800™ IJ. El sustrato impreso se evaluó luego en cuanto a estabilidad al ozono utilizando una cámara de ensayo de ozono de Hampden Test Equipment. El ensayo se llevó a cabo durante 24 horas a 40°C y 50% de humedad relativa en presencia de 1 parte por millón de ozono. La solidez al ozono de la tinta impresa se juzgó por la diferencia en la densidad óptica antes y después de la exposición al ozono utilizando un instrumento Gretag MacBeth Spectrolino. Así, cuanto más baja es la pérdida de OD%, tanto mayor es la solidez al ozono. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2, y éstos demuestran claramente que las tintas basadas en los compuestos de esta invención exhiben una solidez satisfactoria al ozono.

ES 2 268 400 T3

TABLA 2

Tinta	Sustrato	Pérdida OD %
Tinta 1	HP Premium Plus	2
Tinta 1	Canon PR101	48
Tinta 1	SEC Premium Foto	53
Tinta 2	HP Premium Plus	0
Tinta 2	Canon PR101	27
Tinta 2	SEC Premium Foto	21
Tinta 3	HP Premium Plus	0
Tinta 3	Canon PR101	27
Tinta 3	SEC Premium Foto	12
Tinta 4	HP Premium Plus	2
Tinta 4	Canon PR101	53
Tinta 4	SEC Premium Foto	54
Tinta 5	HP Premium Plus	3
Tinta 5	Canon PR101	52
Tinta 5	SEC Premium Foto	45
Tinta 6	HP Premium Plus	2
Tinta 6	Canon PR101	39
Tinta 6	SEC Premium Foto	38
Tinta 7	HP Premium Plus	3
Tinta 7	Canon PR101	30
Tinta 7	SEC Premium Foto	28
Tinta 8	HP Premium Plus	2
Tinta 8	Canon PR101	33
Tinta 8	SEC Premium Foto	33
Tinta 9	HP Premium Plus	-1
Tinta 9	Canon PR101	41
Tinta 9	SEC Premium Foto	41
Tinta 10	HP Premium Plus	2
Tinta 10	Canon PR101	43
Tinta 10	SEC Premium Foto	45
Tinta 11	HP Premium Plus	1
Tinta 11	Canon PR101	37
Tinta 11	SEC Premium Foto	39
Tinta 12	HP Premium Plus	4
Tinta 12	Canon PR101	55

ES 2 268 400 T3

	Tinta 12	SEC Premium Foto	56
	Tinta 13	HP Premium Plus	3
5	Tinta 13	Canon PR 101	23
	Tinta 13	SEC Premium Foto	19
	Tinta 14	HP Premium Plus	0
10	Tinta 14	Canon PR101	17
	Tinta 14	SEC Premium Foto	12
15	Tinta 15	HP Premium Plus	1
	Tinta 15	Canon PR101	15
	Tinta 15	SEC Premium Foto	7
20	Tinta 16	HP Premium Plus	2
	Tinta 16	Canon PR101	28
	Tinta 16	SEC Premium Foto	25
25	Tinta Comparativa	HP Premium Plus	4
	Tinta Comparativa	Canon PR101	71
30	Tinta Comparativa	SEC Premium Foto	64

Tintas Adicionales

Las tintas descritas en las Tablas A y B se pueden preparar utilizando los compuestos preparados en los Ejemplos 1 a 16. Los números indicados en la segunda columna y siguientes se refieren al número de partes del ingrediente pertinente, y todas las partes se expresan en peso. Las tintas pueden aplicarse a papel por impresión térmica o piezoeléctrica con chorro de tinta.

En la Tabla A y B se utilizan las abreviaturas siguientes:

40	PG	= propilen-glicol
	DEG	= dietilen-glicol
45	NMP	= N-metil-pirrolidona
	DMK	= dimetilcetona
	IPA	= isopropanol
50	MEOH	= metanol
	2P	= 2-pirrolidona
55	MIBK	= metilisobutil-cetona
	P12	= propano-1,2-diol
	BDL	= butano-2,3-diol
60	CET	= bromuro de cetil-amonio
	PHO	= Na ₂ HPO ₄ y
65	TBT	= terc-butanol
	TDG	= tiodiglicol

TABLA A

Ejemplo	Contenido de Tinte	Agua	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Estearato de Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2,0	80	5		6	4					5	
2	3,0	90		5	5		0,2					
3	10,0	85	3		3	3				5	1	
4	2,1	91		8								1
5	3,1	86	5					0,2	4			5
6	1,1	81			9		0,5	0,5			9	
7	2,5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
8	5	65		20					10			
9	2,4	75	5	4		5				6		5
10	4,1	80	3	5	2	10		0,3				
11	3,2	65		5	4	6			5	4	6	5
12	5,1	96								4		
13	10,8	90	5						5			
14	10,0	80	2	6	2	5			1		4	
15	1,8	80		5							15	
16	2,6	84			11						5	
14	3,3	80	2			10				2		6
15	12,0	90				7	0,3		3			
14	5,4	69	2	20	2	1					3	3
15	6,0	91			4						5	

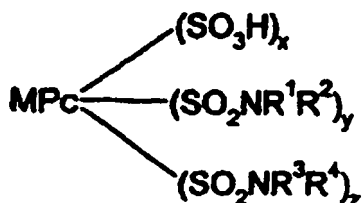
TABLA B

Ejemplo	Contenido de Tinte	Agua	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
1	3,0	80	15			0,2					5	
2	9,0	90		5						1,2		5
3	1,5	85	5	5		0,15	5,0	0,2				
4	2,5	90		6	4					0,12		
5	3,1	82	4	8		0,3						6
6	0,9	85		10					5	0,2		
7	8,0	90		5	5			0,3				
8	4,0	70		10	4				1		4	11
9	2,2	75	4	10	3				2		6	
10	10,0	91			6						3	
11	9,0	76		9	7		3,0			0,95	5	
12	5,0	78	5	11							6	
13	5,4	86			7						7	
14	2,1	70	5	5	5	0,1	0,2	0,1	5	0,1	5	
15	2,0	90		10								
16	2	88						10				
14	5	78			5			12			5	
15	8	70	2		8			15			5	
14	10	80						8			12	
15	10	80		10								

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar una imagen sobre un sustrato que comprende aplicar al mismo una composición que comprende:

(a) un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo:

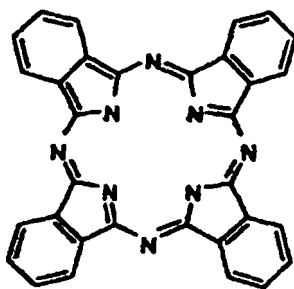


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2)



Fórmula (2)

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,8;

y y z son ambos mayores que 0;

la suma de (x+y+z) es 2,4 a 4,5; y

(b) un medio líquido:

por medio de una impresora de chorro de tinta.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^1 , R^2 y R^3 son todos H.

3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} insustituido.

4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_2 .

5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0 y menor que 1,5.

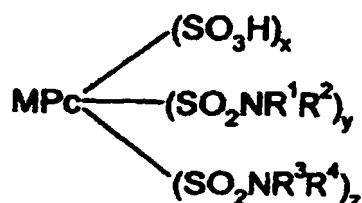
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0 y menor que 1,2.

7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), x es mayor que 0,05 y menor que 1,0.

8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), x es mayor que 0,05 y menor que 0,5.

9. Una composición que comprende:

(a) un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo;

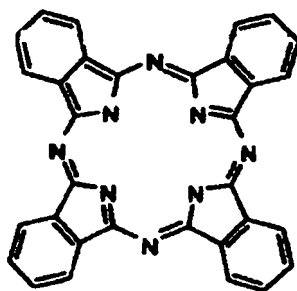


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2):



Fórmula (2)

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,8;

y y z son ambos mayores que 0; y

la suma de (x+y+z) es 2,4 a 4,5; y

(b) un medio líquido que comprende agua y un disolvente orgánico o un disolvente orgánico exento de agua.

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la cual en el compuesto de Fórmula (1), R^1 , R^2 y R^3 son todos ellos H.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en la cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} insustituido.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_2 .

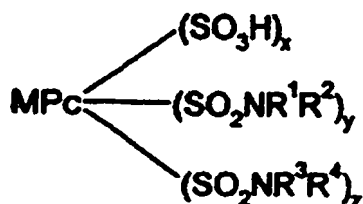
13. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0 y menor que 1,5.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0 y menor que 1,2.

15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en la cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0,05 y menor que 1,0.

16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en la cual en el compuesto de Fórmula (1) x es mayor que 0,05 y menor que 0,05.

17. Un compuesto de Fórmula (1) y sales del mismo:

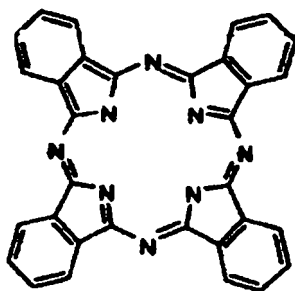


Fórmula (1)

en donde:

M es Cu o Ni;

Pc representa un núcleo de ftalocianina de Fórmula (2):



Fórmula (2)

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o metilo;

R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido;

x es mayor que 0 y menor que 1,0;

y y z son ambos mayores que 0; y

la suma de $(x+y+z)$ es 2,4 a 4,5.

18. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^1 , R^2 y R^3 son todos ellos H.

19. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_{1-4} insustituido.

20. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), R^4 es hidroxialquilo C_2 .

21. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el cual en el compuesto de Fórmula (1), x es mayor que 0,05 y menor que 0,5.

22. Una composición que comprende un compuesto de Fórmula (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21 y un medio líquido.

ES 2 268 400 T3

23. Un material de papel, plástico, textil, metal o vidrio impreso por medio de un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

5 24. Un material de papel, plástico, textil, metal o vidrio impreso con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16 ó 22.

25. Un material de papel, plástico, textil, metal o vidrio impreso con un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21.

10 26. Un cartucho para impresora de chorro de tinta que comprende una cámara y una tinta, en el cual la tinta se encuentra en la cámara y la tinta es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16 ó 22.

15 27. Un material de papel, plástico, textil, metal o vidrio impreso con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16 ó 25.

28. Un material de papel, plástico, textil, metal o vidrio impreso con un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24.

20 29. Un cartucho para impresora de chorro de tinta que comprende una cámara y una tinta, en el cual la tinta se encuentra en la cámara y la tinta es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16 ó 25.

25

30

35

40

45

50

55

60

65