



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 534**

51 Int. Cl.:  
**C09B 67/26** (2006.01)  
**C09B 67/22** (2006.01)  
**D21H 21/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05016961 .4**  
96 Fecha de presentación : **04.08.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1632535**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Formulaciones líquidas de pigmentos directos.**

30 Prioridad: **02.09.2004 EP 04020878**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.04.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Nordmann, Gero;**  
**Reichelt, Helmut;**  
**Klopp, Ingo y**  
**Schröder, Günter-Rudolf**

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

**ES 2 357 534 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

Formulaciones líquidas de pigmentos directos.

La presente invención se refiere a formulaciones líquidas acuosas que contienen

5-25 % en peso de una mezcla colorante que incluye

- 5 20-100 % en peso de Amarillo Directo 11 o un colorante obtenible mediante reducción o tratamiento térmico de Amarillo Directo 11
- 0-30 % en peso de un colorante azul directo,
- 0-30 % en peso de un colorante rojo directo y
- 0-60 % en peso de un colorante marrón directo referido en cada caso a la mezcla colorante y
- 10 1-25 % en peso de poli-N-vinilformamida y/o un polímero que es obtenido mediante polimerización de una mezcla de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados y > 50 % en peso de N-vinilformamida referido al monómero total,
- referido al peso total de la formulación acuosa líquida, así como su empleo para el coloreado de material de celulosa, en particular papel.
- 15 Para la producción de materiales de embalaje se requieren colorantes marrón, los cuales exhiben un matiz marrón claro que varía sólo en un estrecho rango. En ello, el marrón puede ser una mezcla colorante generada por síntesis, como en el caso de marrón básico 1, o una mezcla colorante de un colorante amarillo<sup>1</sup>, colorante azul y dado el caso un colorante rojo. Es una gran ventaja de las mezclas colorantes que es posible matizar fácilmente el tono del color. Sin embargo es un problema obtener formulaciones líquidas de estas mezclas colorantes, estables al almacenamiento.
- 20
- La mala estabilidad al almacenamiento de las formulaciones líquidas resulta de la frecuentemente limitada solubilidad en agua del colorante, puesto que por su lado ésta en muchos casos se acompaña con una deseada alta afinidad a la fibra. Mientras que, a causa de la baja concentración, ésta no tiene ningún efecto para las concentraciones de colorante presente en la máquina para hacer papel, puede tener un gran efecto en las formulaciones líquidas siempre más populares en el mercado. Frecuentemente resultan problemas con la estabilidad al almacenamiento de la formulación líquida, cuando las fibras tienen que ser almacenadas por largo tiempo. En ello, tanto del frío como el calor pueden conducir a precipitaciones, las cuales pueden no sólo ser críticas para las bombas de dosificación sino que también pueden conducir a la formación de manchas o coloreado no homogéneo. Aún se vuelve problemática la estabilidad al almacenamiento en mezclas colorantes, puesto que aquí tienen que mantenerse simultáneamente en solución varios colorantes.
- 25
- 30
- Para mejorar en general la solubilidad de una formulación de colorante, se eligen por regla general aditivos que mejoran la solubilidad, los cuales sirven también frecuentemente como ión contrario de los ácidos del colorante. Como aditivos mejoradores de la solubilidad se conocen las más diversas categorías de sustancias, como alcoholes, mono-, oligo- o polialquilenglicoles, lactamas, aminas y amidas.
- 35 La EP-A-1 258 562 describe mezclas marrón con amarillo directo 11 así como con naranja directo 15, los cuales sin embargo no contienen ningún aditivo mejorador de la solubilidad.
- La antigua inscripción europea 3 029 578 enseña formulaciones líquidas de amarillo directo 11 enrojecido estables al almacenamiento, mediante la adición de una mezcla de urea y etanolamina.
- 40
- La polivinilformamida de bajo peso molecular así como su producto de hidrólisis polivinilamina son agentes fijadores en la producción de papel. La carga catiónica de la polivinilamina causa un enlace entre los colorantes aniónicos y las fibras de papel con débil carga aniónica y fijan de este modo a la fibra del papel los colorantes añadidos a la pasta de papel acuosa en el proceso de coloreado. De este modo la EP-A-663 031 enseña la adición de polivinilformamida de diferentes grados de hidrólisis, como agente fijador del coloreado en la masa durante el proceso de producción de papel.
- 45
- La JP 01 024 873 describe líquidos de registro que contienen poli-N-vinilformamida. Sin embargo esos líquidos de registro no contienen mezcla de colorantes con amarillo directo 11.

Las publicaciones JP-A- 1 024 873 así como JP-A- 1 081 871 describen líquidos de registro que contienen poli-N-vinilformamida y son estables al almacenamiento.

La WO-A- 00/73390 describe formulaciones acuosas de colorantes estables al almacenamiento que contienen entre otros también amarillo directo 11.

5 Para la producción de materiales de embalaje era ahora el objetivo, ofrecer al respectivo productor de papel composiciones marrón mezcladas listas, especiales para su pasta cruda de celulosa. Esto tiene para él por ventaja que por un lado no tienen que mezclarse y por el otro sólo tiene que almacenarse una mezcla de colorante marrón. Con ello, fue el objetivo de la presente invención la estabilidad al almacenamiento de las formulaciones líquidas acuosas marrón. Puesto que la formulación líquida marrón se fabrica partiendo de una formulación amarilla/naranja, la cual es matizada con rojo y azul, la formulación líquida amarilla/naranja tiene que exhibir también una alta estabilidad al almacenamiento. Además la sustancia auxiliar añadida a la formulación amarilla/naranja tenía que actuar también como estabilizante en la formulación líquida marrón, puesto que su separación no era practicable.

10 Con ello la presente invención basó su objetivo en una formulación líquida que exhibiera una estabilidad al almacenamiento mejorada tanto en frío como también en caliente, tanto para el colorante amarillo/naranja como también para la mezcla colorante marrón.

Conforme a ello, se encontraron las formulaciones líquidas arriba mencionadas.

De acuerdo con la invención, la formulación líquida acuosa contiene poli-N-vinilformamida y/o un polímero obtenido mediante polimerización de una mezcla de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados y > 50 % en peso de N-vinilformamida, referido al monómero total.

20 La poli-N-vinilformamida es un polímero con un peso molecular promedio en el rango de  $\leq 340\ 000$ . El peso molecular promedio fue determinado por medio de difusión estática de luz. Se prefiere una poli-N-vinilformamida cuyo peso molecular promedio esté en el rango de 300 -100 000 en particular de 300 a 10 000. La poli-N-vinilformamida es conocida en general. Se obtiene mediante polimerización de vinilformamida. Por ejemplo se describe su producción en la DE-A-312 84 78.

25 La polimerización de N-vinilformamida ocurre según métodos conocidos empleando iniciadores de polimerización por radicales libres, como peróxidos, hidroperóxidos, catalizadores redox o compuestos azo que se desintegran en radicales. La polimerización es ejecutada en un agente solvente o diluyente en un rango de temperatura de 30 a 140°C. Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtiene polimerizados de un peso molecular diferente, los cuales pueden ser caracterizados con ayuda del valor K según Fikentscher. El valor K puede variar en un rango entre 10 y 200. Los polimerizados con un alto valor K, por ejemplo superior a 80, son producidos preferiblemente mediante polimerización de la N-vinilformamida en agua. Los polimerizados de un valor K pequeño, por ejemplo por debajo de 80, se obtienen cuando la polimerización es llevada a cabo en presencia de reguladores de polimerización conocidos o en un solvente que regula la polimerización, por ejemplo alcoholes, como metanol, etanol, n-eisopropanol, así como acetona y metiletilcetona. Otros reguladores de polimerización son por ejemplo sales de hidroxilamonio, hidrocarburos clorados y tiocompuestos, como dodecilmercaptano. Los polimerizados de un valor K bajo pueden ser obtenidos por ejemplo mediante empleo de iniciadores de polimerización allí solubles a base de compuestos azo. Un azocompuesto particularmente adecuado para la polimerización en isopropanol es por ejemplo 2,2'-azo-bis-(isobutironitrilo). Para la producción de polimerizados de alto peso molecular de la N-vinilformamida se emplean azocompuestos solubles en agua, por ejemplo clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y ácido 4,4'-azobis-(4'-cian-pentanoico), donde se lleva a cabo la reacción en solución acuosa. Aparte de una polimerización en solución en agua, una en solvente soluble en agua, mezclas de agua y un solvente soluble en agua, la polimerización puede ocurrir al estilo de una polimerización en emulsión agua en aceite. También es posible la polimerización inversa en suspensión, para la producción de polimerizados finamente divididos. El valor de pH en la polimerización – en tanto se trabaje en un medio acuoso – está en el rango de 4 a 9. En la polimerización en solución se producen predominantemente soluciones de polimerización cuyo contenido de materia sólida es de 5 a 50 % en peso.

30 Condicionado por su producción así como por la formulación acuosa, no se evita completamente la hidrólisis del grupo amido hasta grupo amino. De allí que en el marco de esta inscripción se entiende por polivinilformamida un polímero que contiene hasta 20 % molar de grupos hidrolizados. Se determina el grado de hidrólisis de manera sencilla por medio de titulación de polielectrolitos. Se prefiere un grado de hidrólisis de  $\leq 15$  % molar, en particular  $\leq 10$  % molar, muy particularmente preferido  $\leq 5$  % molar.

Como comonómeros etilénicamente insaturados se mencionan por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, N-vinilcaprolactama, N-vinilurea, N-vinilpirrolidona, alquil C<sub>1</sub>- a C<sub>6</sub>-viniléter, N-vinilacetamida, acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

Se prefieren formulaciones acuosas líquidas que contienen 5-25 % en peso de la mezcla colorante y 1-25 % en peso, en particular 1-15 % en peso de poli-N-vinilformamidareferido al peso total de la formulación líquida.

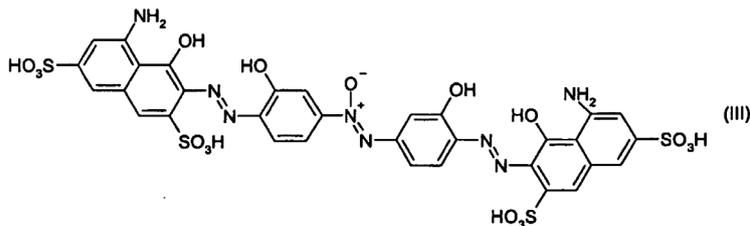
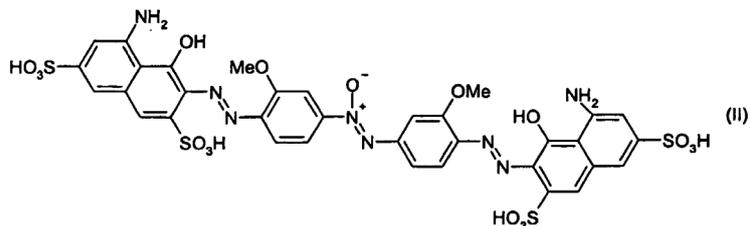
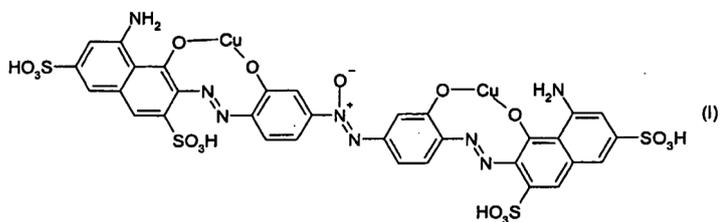
Los datos de % en peso del colorante se refieren en cada caso al colorante calculado en forma de su ácido libre. El colorante esta presente en la formulación líquida en forma de su sal. El colorante obtenido mediante reacción de amarillo directo 11 tiene preferiblemente como iones contrarios, iones alcalinos como sodio, potasio y en particular litio.

Tanto el amarillo directo 11 como también el naranja directo 15 son colorantes de estilbeno. El amarillo directo 11 es obtenido como producto de la autocondensación de ácido 5-nitro-o-toluensulfónico. Su reacción con agentes reductores como glucosa o sulfuro de sodio conduce al naranja directo 15 (C.I. 40002 o bien 40003). Éstos son mezclas de colorantes de constitución indeterminada. El experto entiende por naranja directo 15, mezclas cuyo ángulo de matiz de color según CIELAB en celulosa blanqueada se mueve en el rango de 45 a <55. Si se reduce el amarillo directo 11 de manera subestequiométrica respecto al ácido nitrotoluenosulfónico, entonces se obtienen mezclas de colorantes con un matiz de color amarillo naranja. También se describe este desplazamiento batocrómico del matiz de color como "enrojecimiento" del amarillo directo 11. Se alcanza tal enrojecimiento del matiz de color también mediante tratamiento térmico del amarillo directo 11 a un valor de pH en el rango de 12 - 13.

Se prefieren los colorantes amarillo naranja, en lo que sigue también definidos como colorantes parcialmente enrojecidos, que son obtenibles mediante reducción o tratamiento térmico del amarillo directo 11 y cuyo ángulo de matiz de color en celulosa blanqueada está en el espacio de color en el rango de 55 a 75, en particular en el rango de 55 a 65.

Se entiende por colorantes azules directos los colorantes de acción directa con un máximo de absorción en el rango de longitud de onda de 560 a 650 nm. Se entiende por colorantes rojos directos los colorantes de acción directa con un máximo de absorción en el rango de longitud de onda de 490 a 540.

Se prefieren los colorantes azules de acción directa como violeta directo 9 (C.I. 27855), violeta directo 35, violeta directo 51 (C.I. 27905), azul directo 86 (C.I. 74180), azul directo199 (C.I. 74190), azul directo218 (C.I. 24401), azul directo267, azul directo273, azul directo279, azul directo281, azul directo71, 273 como complejo de cobre, y 290. En particular se prefieren los azules directos 15, 279, 281, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III.



Así mismo se prefieren los colorantes rojos de acción directa como rojo directo 80, rojo directo 81 (C.I. 28160), rojo directo 239, rojo directo 252-255 y rojo directo 262.

Además, para ensombrecer puede emplearse un colorante marrón de acción directa, preferiblemente marrón directo 44. En este caso, por regla general no se emplean colorantes rojos. Dependiendo del matiz de color marrón deseado, es posible adicionalmente ensombrecer con un colorante naranja. Son ejemplos de colorantes naranja el naranja directo 15, naranja directo 34 (C.I. 40215) y naranja directo 102 (C.I. 29156). Sin embargo, por regla general no se hace esto, puesto que con los colorantes parcialmente enrojecidos y dado el caso con los colorantes rojos o marrón de acción directa se obtienen todas las sombras.

Se prefieren las formulaciones líquidas acuosas, cuya composición de colorantes incluye

- 40-95 % en peso de un colorante obtenible mediante reducción o tratamiento térmico de amarillo directo 11, preferiblemente amarillo directo 11 parcialmente enrojecido,
- 10 3-25 % en peso de un colorante azul de acción directa
- 0-25 % en peso de un colorante rojo de acción directa y
- 0-40 % en peso de un colorante marrón de acción directa, preferiblemente marrón directo 44.

Se prefieren particularmente las formulaciones líquidas acuosas cuya composición de colorantes incluye

- 15 70-92 % en peso de un colorante obtenible mediante reducción o tratamiento térmico de amarillo directo 11, preferiblemente amarillo directo 11 parcialmente enrojecido
- 5-15 % en peso de un colorante elegido entre azul directo 15, 273, 279, 280, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III,
- 3-15 % en peso de un colorante elegido entre rojo directo 81, 239, 254 y
- 0-30 % en peso de marrón directo 44.

Además se prefieren las formulaciones líquidas acuosas cuya mezcla de colorantes incluye

- 40-80 % en peso de un colorante obtenible mediante reducción o tratamiento térmico de amarillo directo 11, preferiblemente amarillo directo 11 parcialmente enrojecido,
- 5-25 % en peso de un colorante elegido entre azul directo 15, 273, 279, 281, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III,
- 25 15-35 % en peso de un colorante marrón de acción directa, preferiblemente marrón directo 44.

Así mismo son ventajosas las formulaciones líquidas, cuya mezcla de colorantes contiene

- 25-45 % en peso de amarillo directo 11
- 5-20 % en peso de un colorante elegido entre 15, 273, 279, 281, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III
- 30 40-60 % en peso de un colorante marrón de acción directa preferiblemente marrón directo 44.

Además son ventajosas las formulaciones líquidas cuya mezcla de colorantes contiene

- 50-90 % en peso de amarillo directo 11
- 5-25% en peso de un colorante elegido entre rojo directo 81, 239, 254 y
- 35 5-25 % en peso de un colorante elegido entre azul directo 15, 273, 279, 281, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III.

Se logra un enrojecimiento del amarillo directo 11 por ejemplo mediante reacción con formaldehído o mediante condensación básica de ácido 5-nitrotoluenosulfónico en presencia de formaldehído. Además se logra un enrojecimiento mediante adición de glucosa y sulfuro de sodio. Otras reacciones de enrojecimiento a los colorantes C.I. 40001, 40002, 40003 se toman del Colour Index y de la literatura allí citada.

Se prefieren los colorantes que son obtenidos mediante reacción de amarillo directo 11 con un agente reductor orgánico. Son agentes reductores orgánicos por ejemplo los hidroxialdehídos como las pentosas, hexosas y heptosas, preferiblemente glucosa.

5 Los colorantes parcialmente enrojecidos preferidos son obtenibles mediante reducción subestequiométrica referida al ácido nitrotoluenosulfónico.

Los colorantes parcialmente enrojecidos preferidos son obtenidos mediante reacción de amarillo directo 11 con 0,05 a 0,3 mol, preferiblemente 0,1 a 0,25 mol de hidroxialdehído, en particular glucosa, por mol de ácido nitrotoluenosulfónico. Para alcanzar el matiz deseado de color puede detenerse la reacción de enrojecimiento mediante neutralización y enfriamiento.

10 La producción del amarillo directo 11 es conocida en general. El amarillo directo 11 se obtiene mediante calentamiento de una solución acuosa alcalina de ácido nitrotoluenosulfónico. Mediante la reacción del ácido nitrotoluenosulfónico con un hidróxido alcalino, como hidróxido de sodio o preferiblemente de litio, se forma primero la sal del ácido nitrotoluenosulfónico, el cual se condensa en básico a 40 - 80°C hasta el colorante de azoestilbeno.

15 Preferiblemente se añade a la mezcla antes de la condensación aún una alcanolamina soluble en agua en una cantidad de 0,1 a 0,5 mol de alcanolamina por mol de ácido nitrotoluenosulfónico. Las alcanolaminas son por ejemplo etanolamina, isopropanolamina o preferiblemente etanolamina. Presumiblemente tal adición actúa como promotor de disolución en las etapas intermedias de reacción.

20 Después de ocurridos la condensación y el enfriamiento se ajusta la mezcla alcalina aproximadamente hasta la neutralidad, por ejemplo con ácido acético. En el marco de esta inscripción se entiende por ajuste de neutralidad valores de pH en el rango de 7 a 9.

Según una variante preferida, se emplea para la producción del colorante parcialmente enrojecido o enrojecido, un amarillo directo 11 que es obtenible mediante reacción de 1 mol de ácido nitrotoluenosulfónico con 1,4 a 1,8 mol de hidróxido de litio, adición de 0,1 a 0,5 mol de alcanolamina, calentamiento de la mezcla de reacción a 40 a 80°C y ajuste a neutralidad.

25 Según una variante particularmente preferida, se lleva a cabo la producción de amarillo directo 11 y la etapa de enrojecimiento sin aislamiento intermedio del amarillo directo 11. El colorante parcialmente enrojecido es entonces obtenible mediante reacción de 1 mol de ácido nitrotoluenosulfónico con 1,4 a 1,8 mol de hidróxido de litio, adición de 0,1 a 0,5 mol de alcanolamina, calentamiento de la mezcla de reacción a 40 a 80°C, reacción con 0,05 a 0,3 mol de glucosa referido a un mol del ácido nitrotoluenosulfónico empleado y ajuste hasta neutralidad.

30 Se prefiere particularmente una forma de trabajar en la cual durante el acoplamiento y reducción se aumenta la temperatura de modo continuo en forma lineal o no lineal, o periódicamente. La diferencia de temperatura entre el comienzo del acoplamiento y el final de la reducción puede ser de hasta 40 K. En general esta diferencia es de 15 a 25 K.

35 Se prefieren las formulaciones líquidas acuosas que contienen polivinilformamida en combinación con urea. Se prefieren formulaciones líquidas acuosas que incluyen 5-25 % en peso de mezcla colorante, 1-25 % en peso preferiblemente 1-15 % en peso de poli-N-vinilformamida y 1-30 % en peso de urea, referido al peso total de la formulación líquida acuosa, donde la cantidad total de poli-N-vinilformamida y urea no excede 40 % en peso.

40 En ello se prefieren mezclas en las cuales la suma de los dos componentes es de 10-25 % en peso. Eso significa que a contenidos bajos de polivinilformamida en el rango de 1 - 5 % en peso se prefieren altos contenidos de urea en el rango de >9-24 % en peso. Si se añade sólo 1-9 % en peso de urea entonces preferiblemente la parte de polivinilformamida es de >5 -16 % en peso.

45 Preferiblemente las formulaciones líquidas acuosas incluyen 10-25 % en peso de mezcla colorante, 1-15 % en peso de poli-N-vinilformamida y 1-30 % en peso de urea. Son particularmente preferidas las formulaciones líquidas acuosas que incluyen 15-20 % en peso de mezcla colorante, especialmente las mezclas preferidas de colorante 1-10 % en peso de poli-N-vinilformamida y 1-20 % en peso de urea.

Las formulaciones preferidas generadas por síntesis contienen aún dietanolamina. De allí que se prefieren las formulaciones líquidas que incluyen 5-25 % en peso de mezcla colorante, 1-15 % en peso, preferiblemente 1-10 % en peso de poli-N-vinilformamida, 0,5-5 % en peso, preferiblemente 1,5-3 % en peso de una alcanolamina y 1-30 % en peso, preferiblemente 1-25 % de urea.

50 Los colorantes pueden ser empleados como torta prensada húmeda o también en forma seca. En este caso se produce una solución a la cual se añade la poli-N-vinilformamida y la urea. Preferiblemente se emplea directamente

la mezcla de reacción de la reacción de enrojecimiento de amarillo directo 11, sin aislamiento adicional. Preferiblemente se añade primero la urea a la mezcla de reacción obtenida de la reacción de enrojecimiento de amarillo directo 11. A continuación se añaden la poli-N-vinilformamida y dado el caso los otros colorantes.

5 En principio otros aditivos en la formulación líquida pueden ser alcoholes  $C_1-C_4$ , por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol o tert-butanol, amidas como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, cetonas o cetohcoholes como acetona, metiletilcetona o 2-metil-2-hidroxypentano-4-ona, mono-, oligo- opolialquilenglicoles otioglicoles que exhiben unidades alquileo  $C_2-C_6$ , como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,2-o1,4-butilenglicol, hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tiodiglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol, otros polioles, como glicerina o hexano-1,2,6-triol, alquiléteres  $C_1-C_4$  de alcoholes polivalentes, como etilenglicolmonometil- o-monoetiléter, dietilenglicolmonometil- o- monoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter (butildiglicol) o trietilenglicolmonometil-o-monoetiléter, alquilésteres  $C_1-C_4$  de alcoholes polivalentes,  $\gamma$ -butirolactona o dimetilsulfóxido. Además las lactamas son aditivos que ayudan a solubilizar, como  $\epsilon$ -caprolactama, pirrolidin-2-ona o N-metilpirrolidin-2-ona, ureas cíclicas, como 1,3-dimetilimidazolidin-2-ona o 1,3-dimetilhexahidropirimid-2-ona así como ácidos poliacrílicos, derivados de ácidos poliacrílicos, polivinilacetatos, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los respectivos monómeros. De modo similar pueden aplicarse oligómeros de óxido de etileno u óxido de propileno o derivados de estos oligómeros.

Estos aditivos pueden adicionarse a la formulación líquida, sin embargo no muestran ningún efecto digno de mencionarse. De allí que su fracción por regla general no supera 10 % en peso, referido al peso total de la formulación líquida, y frecuentemente no es mayor a 5 % en peso. Según una forma preferida de operar, las formulaciones líquidas acordes con la invención no contienen ninguno de tales aditivos (es decir <1 % en peso). Según otra forma preferida de operar, formulaciones líquidas con marrón directo 44 contienen adicionalmente como aditivo hasta 5 % en peso de polietilenglicol.

Las soluciones obtenidas exhiben una sobresaliente estabilidad al almacenamiento. Ellas rinden buen coloreado del papel, en particular en la masa.

25 Los siguientes ejemplos deberían ilustrar en mayor detalle la invención.

a) Producción de amarillo directo 11 enrojecido

Se colocaron 1,54 litros de agua y a continuación se añadieron 1,10 kg de ácido p-nitrotoluenosulfónico (83 % en peso, 4,21 mol). Se adicionaron en porciones en total 300 g de hidróxido de litio sólido (56 % en peso, 7 mol). A continuación se añadieron 110 g de dietanolamina y se agitó por 15 h a 55 °C. Se adicionó 1 litro de agua. Se agitó por 10 min, se agregaron 125 g de monohidrato de glucosa y se calentó por 2 h a una temperatura de 65 °C. Luego se ajustó el valor de pH a 9,0 con 50 g de ácido acético. Se obtuvo el producto como una sustancia rojo marrón gelatinosa. Se obtuvieron 4,19 kg de producto con un contenido de colorante de 26,2 %.

b) Producción de amarillo directo 11

Se colocaron 1,54 litros de agua y a continuación se añadieron 1,10 kg de ácido p-nitrotoluenosulfónico (83 % en peso, 4,21 mol). Se adicionaron en porciones en total 270 g de hidróxido de litio sólido (56 % en peso, 7 mol). A continuación se añadieron 83 g de dietanolamina y se agitó por 15 h a 55 °C. Se adicionaron 1,7 litros de agua. Se calentó por 2 h a una temperatura de 65 °C. Luego se ajustó el valor de pH a 9,0 con 70 g de ácido acético. Se obtuvo el producto como una sustancia rojo marrón gelatinosa. Se obtuvieron 4,75 kg de producto con un contenido de colorante de 25,0 %.

40 c) Prueba de estabilidad al almacenamiento

Las muestras lavadas fueron almacenadas en paralelo en cada caso por 8 semanas a 4°C y 50°C y a continuación se valoraron ópticamente según la siguiente clave:

1 = la muestra está clara, sin residuo; 1-2 = la muestra está clara, sólo muy poco residuo visible; 2 = la muestra no está clara, o bien muestra apreciable sedimento o paredes cubiertas; 2-3 = claro residuo, fuerte cobertura de las paredes; 3 = mucho residuo, fuerte cobertura de las paredes o la muestra es sólida o geliificada.

d) producción de la formulación líquida

**Ejemplo 1**

Se añadieron 25,7 g de la amarillo directo 11 enrojecido obtenido según a), 4,8 g de poli-N-vinilformamida con un peso molecular promedio de 1500, 1,0 g de rojo directo 81 en forma de una solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio, 1,0 g de azul directo 281 en forma de una solución acuosa concentrada de la sal mixta de

sodio/litio así como 17,9 g de agua y se agitó de manera intensa por 10 min. A continuación se pasó la muestra en un recipiente de 50 ml con tapa rosca y se almacenó de esta forma a la temperatura correspondiente por 8 semanas. Después de 8 semanas se juzgó esta muestra tanto a 4°C con 1-2 y a 50°C con 1-2.

5 De modo análogo al ejemplo 1 se produjeron formulaciones líquidas con las mezclas que se toman de la tabla 1. La tabla 2 repite las mezclas elegidas de colorante. Como colorante amarillo se empleó en los ejemplos 1-9 y los ejemplos de comparación V1 y V2 el amarillo directo 11 enrojecido producido según a) (contenido de colorante 26,2 % en peso) y en los ejemplos 10, 11 y V3 se empleó el amarillo directo 11 no enrojecido producido según b) (contenido de colorante 25,0 %).

Tabla 1

Ejemplo	Urea		Polivinilformamida *		H <sub>2</sub> O	Mezcla colorante		Estabilidad d. 8 semanas	
	[g]	[%]	[g]	[%]		[g]	[g]	[%]	4°C
1	0,0	0	4,8	8	17,9	8,8	14	1-2	1-2
2	0,0	0	4,6	5	17,0	18,3	18	1-2	1-2
3	0,0	0	25,0	10	92,5	34,7	14	1	1-2
4	4,6	5	4,6	5	12,4	18,3	18	1-2	1-2
5	25,0	10	25,0	10	67,5	34,7	14	1-2	1-2
6	4,2	14	0,2	1	5,9	4,9	16	1	1-2
7	4,2	14	0,4	1	5,7	4,9	16	1-2	1
8	9,2	9	0,9	1	11,5	18,3	18	1-2	1-2
9	50,0	20	5,0	2	62,5	34,7	14	1	1-2
10	9,2	9	0,9	1	11,0	18,1	18	1(6S)	2(6S)
11	9,2	9	0,5	1	11,5	18,1	18	1-2(6S)	1-2(6S)
C1	21,2	21	0,0	0	15,0	16,7	17	1-2#	2#
C2	22,5	22	0,0	0	15,8	16,2	16	1-2	2-3
C3	11,2	11	0,0	0	7,8	18,6	19	3(4S)	3(4S)
# Sedimento									
* Se empleó una polivinilformamida con un peso molecular promedio de 1500.									

10

Tabla 2

Ejemplo	Colorante amarillo			Colorante rojo/marrón **			Colorante azul***			Suma de colorantes
	[g] <sup>1)</sup>	[g] <sup>2)</sup>	[%]*	Tipo	[g]	[%]*	Tipo	[g]	[%]*	
1	25,7	6,7	77	R.D. 81	1,0	12	A.D.281	1,0	12	8,8
2	24,3	6,4	35	M.D. 44	9,2	50	A.D. 279	2,8	15	18,3

ES 2 357 534 T3

3	132,5	34,7	100	-	0,0	0	-	0,0	0	34,7
4	24,3	6,4	35	M.D.44	9,2	50	A.D. 279	2,8	15	18,3
5	132,5	34,7	100	-	0,0	0	-	0,0	0	34,7
6	10,7	2,8	57	M.D.44	1,3	27	A.D.279	0,8	15	4,9
7	10,7	2,8	57	M.D.44	1,3	27	A.D.279	0,8	15	4,9
8	24,3	6,4	35	M.D.44	9,2	50	A.D. 279	2,8	15	18,3
9	132,5	34,7	100	-	0,0	0	-	0,0	0	34,7
10	24,7	6,2	34	M.D.44	9,2	51	A.D.279	2,8	15	18,4
11	24,7	6,2	34	M.D.44	9,2	51	A.D.279	2,8	15	18,4
C1	51,2	13,4	80	R.D. 239	0,8	5	A.D.279	2,4	14	16,7
C2	54,1	14,2	88	R.D.81	0,2	1	A.D.279	1,8	11	16,2
C3	26,8	6,7	36	M.D.44	9,2	49	A.D.279	2,8	15	19,0

<sup>1)</sup>cantidad pesada de colorante del producto de la síntesis del amarillo según a) o b)

<sup>2)</sup>convertida a la fracción de colorante en gramos

\*convertida a la fracción de colorante en porcentaje

5 \*\* se indican las cantidades de colorante ácido. R. D. 239 es indicado como solución acuosa concentrada de la sal mixta de sodio/etanolamonio, R. D. 81 como solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio, M. D. 44 como solución acuosa concentrada de la sal mixta de sodio/amonio

\*\*\* se indican las cantidades de colorante ácido, A. D. 279 es indicado como solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio, A. D281 como solución acuosa concentrada de la sal mixta de sodio/litio.

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaci3n l3quida acuosa que contiene

5-25 % en peso de una mezcla colorante que incluye

20-100 % en peso de Amarillo Directo 11 o un colorante obtenible mediante reducci3n o tratamiento t3rmico de Amarillo Directo 11

5 0-30 % en peso de un colorante azul directo,

0-30 % en peso de un colorante rojo directo y

0-60 % en peso de un colorante marr3n directo

referido en cada caso a la mezcla colorante y

10 1-25 % en peso de poli-N-vinilformamida y/o un pol3mero que es obtenido mediante polimerizaci3n de una mezcla de uno o varios mon3meros etil3nicamente insaturados y > 50 % en peso de N-vinilformamida referido al mon3mero total, referido al peso total de la formulaci3n acuosa l3quida.

2. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n la reivindicaci3n 1 que contiene

5-25 % en peso de una mezcla colorante y

1-25 % en peso de poli-N-vinilformamida

15 referido al peso total de la formulaci3n acuosa l3quida.

3. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n una de las reivindicaciones 1 a 2, cuya mezcla de colorante incluye

40-95 % en peso de un colorante obtenible mediante reducci3n o tratamiento t3rmico de amarillo directo 11,

3-25 % en peso de un colorante azul directo

0-25 % en peso de un colorante rojo directo y

20 0-40 % en peso de un colorante marr3n directo, preferiblemente marr3n directo 44.

4. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n una de las reivindicaciones 1 a 2, cuya mezcla colorante contiene

25-45 % en peso de amarillo directo 11

5-20 % en peso de un colorante elegido de entre azul directo 15, 273, 279, 281, 290 y los colorantes de las f3rmulas I, II y III

25 40-60 % en peso de un colorante marr3n directo.

5. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n una de las reivindicaciones 1 a 2, cuya mezcla colorante contiene

50-90 % en peso de amarillo directo 11

5-25 % en peso de un colorante elegido de entre rojo directo 81, 239, 254 y

30 5-25 % en peso de un colorante elegido de entre azul directo 15, 273, 279, 281, 290 y los colorantes de las f3rmulas I, II y III.

6. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n una de las reivindicaciones 1 a 3, cuya mezcla colorante incluye un colorante que es obtenible mediante reacci3n de amarillo directo 11 con un agente reductor org3nico.

7. Formulaci3n acuosa l3quida seg3n una de las reivindicaciones 1 a 6 que incluye

5-25 % en peso de mezcla colorante

1-25 % en peso de poli-N-vinilformamida y

1-30 % en peso de urea

5 referido al peso total de la formulación acuosa líquida, donde la cantidad total de poli-N-vinilformamida y urea no excede 40 % en peso.

8. Formulación acuosa líquida según una de las reivindicaciones 1 a 7 que incluye

5-25 % en peso de mezcla colorante

1-10 % en peso de poli-N-vinilformamida

0,5-5 % en peso de alcanolamina y

10 1-25 % en peso de urea.

9. Empleo de la formulación acuosa líquida según las reivindicaciones 1 a 8 para el coloreado de papel y cartón.