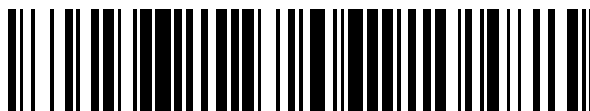


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 858**

51 Int. Cl.:
C09B 67/26 (2006.01)
C09B 67/34 (2006.01)
D21H 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06755058 .2**
96 Fecha de presentación: **08.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1888693**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54 Título: **TEÑIDO DE PAPEL CON UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE COLORANTE.**

30 Prioridad:
18.05.2005 EP 05104146

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LAUTENBACH, Holger y
KÄSER, Adolf

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

ES 2 368 858 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

Teñido de papel con una solución acuosa de colorante

Se divulgan soluciones acuosas concentradas estables al almacenamiento de colorantes directos, tanto colorantes aniónicos como colorantes catiónicos o básicos, un procedimiento para su preparación y el uso de las mismas para teñir papel.

En los últimos años, el uso de soluciones acuosas concentradas de colorantes ha ganado importancia, especialmente para el teñido de papel, debido a las ventajas poseídas por tales soluciones cuando se comparan con colorantes en forma de polvo. Así, por ejemplo, el uso de soluciones evita las dificultades asociadas con la formación de polvo y libera al usuario de la disolución prolongada y frecuentemente difícil del polvo de colorante en agua. El uso de soluciones concentradas también fue promovido por el desarrollo de procedimientos de teñido continuos, ya que es conveniente en estos procedimientos dosificar la solución directamente en la corriente de pasta papelera o añadirla en algún otro punto adecuado durante el procedimiento de fabricación de papel. Sin embargo, tales soluciones deben ser ecológicamente y toxicológicamente aceptables, estables durante el almacenamiento, también en forma concentrada, y ser fácilmente bombeables, incluso a temperaturas relativamente bajas.

JP 2000229820 describe una composición ácida de colorante capilar que comprende un colorante ácido preferiblemente en una cantidad de 0,01-3% en peso de fenoxiisopropanol, preferiblemente en una cantidad de 0,5-20% en peso, un compuesto polimérico soluble en agua, ácido hidroxietanodifosfónico y/o su sal, preferiblemente en una cantidad de 0,02-3% en peso, y preferiblemente, además, un aminoácido y/o su sal, preferiblemente en una cantidad de 0,1-3% en peso, en donde dicha composición tiene una viscosidad de 3.000-30.000 cPs y un valor del pH de 2 a 5.

JP 04122933 describe una placa de impresión que se tiñe al usar un líquido que comprende éter alfa-monometílico de propilenglicol.

CH 503091 define una solución ácida estable al almacenamiento de colorantes catiónicos de la serie del benzo-1,2-pirano, estando el catión libre de sustituyentes que produzcan una reacción ácida al disociarse en agua, en un disolvente que comprende una base orgánica soluble en agua, un ácido carboxílico soluble en agua y opcionalmente uno o más disolventes orgánicos neutros.

Un intento reciente de solucionar este problema se ha divulgado en EP 1.235.881 B1, por la que se encontró que podían obtenerse soluciones acuosas concentradas de colorantes aniónicos solubles en agua mediante la adición de hasta 4% de alcohol bencílico, soluciones que tanto son estables al almacenamiento, aunque no se divulguen las definiciones exactas de estabilidad al almacenamiento, como también exhiben propiedades de flujo deseables, aunque de nuevo no se divulguen datos numéricos. Por otra parte, este documento también resume los diversos intentos previos de proporcionar soluciones acuosas de colorante estables al almacenamiento mediante la adición de, por ejemplo, urea, mezclas de urea/N-metilpirrolidona/alcohol bencílico, alcoholes, incluyendo glicoles y éteres glicólicos y disolventes orgánicos adicionales, así como las desventajas en el uso de los mismos.

Aunque el alcohol bencílico parecería ser el aditivo de elección para la preparación de formulaciones acuosas estables al almacenamiento de colorantes aniónicos, una clara desventaja es el olor no deseable del alcohol bencílico, incluso si se utiliza en cantidades relativamente pequeñas.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el uso de 1-fenoxi-2-propanol como un adyuvante de formulación proporciona formulaciones inodoras de colorantes directos tanto aniónicos como catiónicos que son estables al almacenamiento durante largos períodos y que son superiores en sus propiedades de flujo a las formulaciones divulgadas en la técnica anterior, que contienen alcohol bencílico.

Por consiguiente, la invención se refiere al uso de una solución acuosa de colorante para teñir papel, en donde dicha solución comprende

- a) de 5 a 30%, preferiblemente de 10 a 25%, en peso de un colorante directo aniónico o catiónico,
- b) de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 5% y, lo más preferiblemente, de 0,5 a 3% en peso de 1-fenoxi-2-propanol,
- c) de 0 a 20% en peso de un ácido inorgánico u orgánico,
- d) de 0 a 20% en peso de aditivos adicionales y
- e) agua para completar hasta 100%.

Cuando las soluciones de la invención son soluciones de colorantes aniónicos, estos colorantes directos se seleccionan preferiblemente de colorantes que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o ácido carboxílico y se derivan de las siguientes clases de colorantes: colorantes monoazoicos, disazoicos y poliazoicos libres de metal o metálicos, colorantes de pirazolona, tioxantona, oxazina, estilbena, formazano, antraquinona, nitro, metina,

trifenilmetano, xantona, naftarazina, estirilo, azaestirilo, naftoperinona, quinoftalona y ftalocianina.

Ejemplos típicos de colorantes directos aniónicos se listan en the Colour Index International, Cuarta Edición en Línea (url: <http://www.colour-indox.org>) y pueden seleccionarse de C.I. Direct Yellows 1-177, C.I. Direct Oranges 1-122, C.I. Direct Reds 1-277, C.I. Direct Violets 1-108 y C.I. Direct Blues 1-313.

5 Cuando las soluciones de la invención son soluciones de colorantes catiónicos, estos colorantes directos catiónicos son colorantes básicos. Estos llamados colorantes básicos se seleccionan de las siguientes clases: derivados de acridina, antraquinona, azina, azometina, azoestirilo, mono-, bis- y poliazocicos, benzimidazol, benzotiazol, cianina, di- y triarilmetano, cetonimina, metano y polimetina, naftoestirilo, nitro, oxazina y dioxazina, ftalocianina, quinolina, quinoftalona, tiazina, tiazol y xanteno.

10 Ejemplos típicos de colorantes directos catiónicos se listan en the Colour Index International, Cuarta Edición en Línea (url: <http://www.colour-index.org>) y pueden seleccionarse de C.I. Basic Yellows 1-108, C.I. Basic Oranges 1-69, C.I. Basic Reds 1-118, C.I. Basic Violets 1-51 y C.I. Basic Blues 1-164.

15 La invención es especialmente útil para soluciones de colorantes específicos, tales como C.I. Basic Yellow 99 y 106, C.I. Basic Red 111, C.I. Basic Blue 100 y 153, C.I. Direct Yellow 11, 50 y 84, C.I. Direct Orange 29 y 102, C.I. Direct Red 23, 80, 81, 239, 254 y 262, C.I. Direct Violet 9, 35 y 51 y C.I. Direct Blue 75, 86, 87, 199, 290 y 301.

20 Cuando la composición de la invención contiene un ácido orgánico o inorgánico, los ácidos particularmente adecuados pueden seleccionarse de, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido glucónico, ácido metanosulfónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido láctico, ácido glutámico, ácido adípico o ácido mandélico. Cualquiera de estos ácidos puede usarse solo o en una mezcla de ácidos, aunque el más preferido es el ácido fórmico.

Aunque la adición de un ácido a la composición de la invención es opcional, preferiblemente el ácido está presente en una cantidad de entre 1 y 20% en peso, lo más preferiblemente entre 1 y 5%, basado en el peso total de la composición.

25 Además, las soluciones de colorante de acuerdo con la invención pueden contener aditivos adicionales como componente d), tales como solubilizantes orgánicos solubles en agua, ejemplos de los cuales son urea, formamida, ε-caprolactama, azúcares, tales como dextrina, maltosa o lactosa, carboxicelulosas, tales como xantano, dimetilformamida, 1,2-diaminopropano, ácido 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-7-sulfónico y sales del mismo y alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol o glicerol, prefiriéndose ε-caprolactama y ácido 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-7-sulfónico y sales del mismo. Aditivos adicionales que pueden estar presentes en las soluciones
30 de la invención son, por ejemplo, agentes hidrotrópicos, reguladores de la viscosidad, agentes dispersantes, microbicidas, particularmente fungicidas, y agentes de ajuste del pH.

35 Como agentes de ajuste del pH, es posible usar ácidos, bases o tampones que son convencionales y se usan habitualmente para el ajuste del pH de las formulaciones de colorante, por ejemplo ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular, por ejemplo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico o ácido cítrico, o bases, tales como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos, o también aminas alifáticas de bajo peso molecular, tales como las que pueden usarse para la formación de sales correspondientes de los grupos ácidos mencionados anteriormente, por ejemplo, amoníaco, dietanolamina, trietanolamina o N-metildietanolamina. Como tampones, es posible emplear, por ejemplo, fosfato mono- o disódico, acetato sódico o sulfato amónico.

40 El pH de las soluciones concentradas de colorante puede así ajustarse según se requiera, dependiendo del colorante particular en cuestión. Preferiblemente, sin embargo, el pH de las soluciones está generalmente dentro del intervalo de 3 a 11, con lo que, en el caso de los colorantes catiónicos, se prefiere un intervalo de 4 a 6, mientras que, en el caso de los colorantes aniónicos, es preferible un valor de pH de entre 6 y 8.

45 Preferiblemente, las soluciones acuosas también contienen productos conocidos que se emplean habitualmente para la protección contra el efecto dañino de microorganismos, principalmente productos que inhiben el crecimiento de microorganismos, o también microbicidas, particularmente fungicidas. Estos pueden emplearse en bajas concentraciones, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 1%, especialmente de 0,05 a 0,5%.

50 Aunque la adición de tales aditivos a la composición de la invención es opcional, preferiblemente están presentes en una cantidad de entre 1 y 20% en peso, lo más preferiblemente entre 1 y 10%, basado en el peso total de la composición.

Aparte de pequeñas cantidades de impurezas, que pueden resultar de la síntesis del colorante, y sales, las soluciones de la invención están preferiblemente esencialmente libres de otros disolventes, en particular alcoholes, distintos de 1-fenoxi-2-propanol.

55 La preparación de una solución de colorante comprende agitar el colorante con una mezcla de agua, 1-fenoxi-2-propanol y, si se desea, componentes c) y d), según se describen anteriormente, a una temperatura entre

temperatura ambiente y 90°C, preferiblemente entre 30 y 60°C y, si es necesario, filtrar. Los colorantes pueden emplearse en la forma de colorantes secos correspondientes, como ocurre en formas comerciales combinadas, o, preferiblemente, como tortas filtrantes húmedas o también secadas o también como soluciones que previamente se han sometido a purificación mediante micro- o ultrafiltración.

- 5 Preferiblemente, los colorantes aniónicos están presentes en la forma de sales fácilmente solubles en agua. Por consiguiente, sales adecuadas son sales de metales alcalinos tales como sales de litio, potasio o, especialmente, sodio o sales amónicas, sales mono-, di-, tri- o tetra-alkil(C₁-C₄)-amónicas o sales hidroxialquil(C₂-C₄)-amónicas o mezclas de las mismas.

- 10 De forma similar, en el caso de los colorantes catiónicos, el ion conjugado debe ser tal que se asegure una solubilidad en agua suficiente. Sales preferidas en este caso son, por ejemplo, halogenuros, especialmente cloruros, sulfatos, metosulfatos y, en particular, carboxilatos alifáticos inferiores tales como formiatos, acetatos y lactatos.

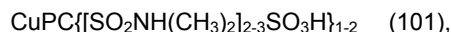
La formulación de la invención es adecuada para teñir materiales naturales o sintéticos, en particular materiales celulósicos, en cualquier tono deseable. En particular, las formulaciones son adecuadas para teñir papel y cartón.

- 15 La invención se refiere al uso de las soluciones para el teñido de papel, al tratar el papel con una composición líquida como la definida previamente. La preparación líquida se usa, opcionalmente después de la dilución con agua, para el teñido de papel o cartón, con lo que estos materiales pueden teñirse, por ejemplo, en la pasta papelera, mediante aplicación con brocha o inmersión o aplicando a la superficie de papel mediante revestimiento o pulverización o para aplicación en un procedimiento de teñido continuo, con lo que el papel o cartón que se ha teñido con la composición líquida de la invención constituye un aspecto adicional más de la invención.

- 20 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, sin pretender que sean de naturaleza restrictiva. Las partes y los porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

- 25 Una mezcla que consiste en 100 partes de ε-caprolactama, 30 partes de 1-fenoxi-2-propanol, 18 partes de ácido fórmico y 270 partes de agua se agita y se calienta hasta 40°C. Se hacen reaccionar a continuación 600 partes de una torta filtrante húmeda, que previamente se precipitó a pH 9,0 y se lavó libre de sales inorgánicas, que contenía 37,5% del colorante C.I. Basic Blue 100 de la fórmula



- 30 en la que PC representa ftalocianina. Después de agitar durante 2 horas a 60°C, la mezcla se enfría y se filtra para dar una solución que contiene 22,5% del colorante de fórmula (101), 10% de ε-caprolactama, 1,8% de ácido fórmico y 3% de 1-fenoxi-2-propanol. La solución exhibe una viscosidad dinámica de 300 mPas a 5°C, es fácilmente diluible con agua y es estable al almacenamiento a temperaturas de entre -10 y 50°C durante un período por encima de 6 meses.

- 35 De forma similar, se obtienen formulaciones estables al emplear cantidades variables de 1-fenoxi-2-propanol dentro del intervalo de hasta 5%, con lo que la viscosidad dinámica de las soluciones resultantes está dentro del intervalo de 1500 a 200 mPas, dependiendo de la cantidad de alcohol usada.

Adicionalmente, se obtienen formulaciones similares que contienen entre 1 y 5%, en lugar de 1,8%, de ácido fórmico, con lo que el pH de las soluciones varía entre 3 y 6, dependiendo de la cantidad de ácido añadida.

También se obtienen formulaciones adecuadas a partir de tortas filtrantes del colorante que contienen sal, con lo que la viscosidad de las soluciones se incrementa ligeramente.

- 40 **Ejemplos Comparativos 2-6**

Al proceder como se describe en el Ejemplo 1, pero reemplazando las 30 partes de 1-fenoxi-2-propanol por 30 partes de los aditivos mostrados en la Tabla 1, se obtienen soluciones cuyas viscosidades dinámicas se miden y los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1 posteriormente:

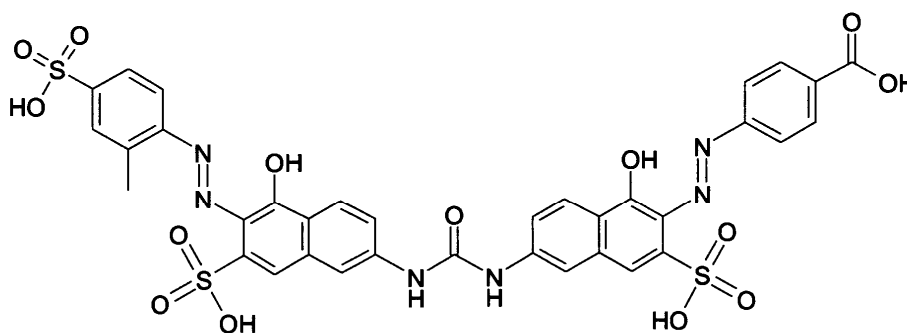
Tabla 1

Ejemplo N°	Aditivo	Viscosidad Dinámica a 5°C
2	Éter monobutílico de dipropilenglicol	4000 mPas
3	Éter monobutílico de tripropilenglicol	4200 mPas
4	1-Butoxi-2-propanol	2800 mPas
5	Alcohol bencílico	600 mPas
6	Urea	Altamente viscosa

5 Como es evidente a partir de los resultados anteriores, las viscosidades de estas soluciones son sustancialmente superiores a la de la solución del Ejemplo 1.

Ejemplo 7

Un concentrado libre de sal del colorante C.I. Direct Orange 102:1 de la fórmula



(102),

10 obtenido directamente a partir de la síntesis y sometido a diafiltración se trata con 1-fenoxi-2-propanol y se diluye con agua para dar una solución que contiene 1% de 1-fenoxi-2-propanol y 14% del compuesto de fórmula (102). La solución resultante exhibe una viscosidad dinámica de 50 mPas a 25°C y no muestra en absoluto sedimentación durante el almacenamiento a temperaturas de entre -10 y 50°C durante un período de más de 6 meses.

Ejemplos Comparativos 8-18

15 Al proceder como se describe en el Ejemplo 7, pero reemplazando el 1-fenoxi-2-propanol por las mismas cantidades de los aditivos mostrados en la Tabla 2, se obtienen soluciones cuyas viscosidades dinámicas se miden y los resultados se resumen en la siguiente Tabla 2 posterior:

Tabla 2

Ejemplo N°	Aditivo	Viscosidad Dinámica a 25°C
8	Éter monobutílico de dietilenglicol	75 mPas
9	1-Metoxi-2-propanol	140 mPas
10	Acetato de 1-metoxi-2-propilo	127 mPas
11	1-Etoxi-2-propanol	110 mPas
12	Acetato de 1-etoxi-2-propilo	99 mPas
13	1-Butoxi-2-propanol	94 mPas
14	Éter monobutílico de dipropilenglicol	105 mPas
15	Éter monobutílico de tripropilenglicol	90 mPas
16	γ -Butirolactona	135 mPas
17	Urea	> 100 mPas
18	Alcohol bencílico	65 mPas

Como es evidente a partir de los resultados anteriores, las viscosidades de estas soluciones son sustancialmente superiores a la de la solución del Ejemplo 7.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una solución acuosa de colorante para teñir papel, en donde dicha solución comprende

- a) de 5 a 30% en peso de un colorante directo aniónico o catiónico,
- b) de 0,1 a 10% en peso de 1-fenoxi-2-propanol,
- 5 c) de 0 a 20% en peso de un ácido inorgánico u orgánico,
- d) de 0 a 20% en peso de aditivos adicionales y
- e) agua para completar hasta 100%.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

10 (a) el colorante directo aniónico se selecciona de colorantes que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o ácido carboxílico y se deriva de las siguientes clases de colorantes: colorantes monoazoicos, disazoicos y poliazoicos libres de metal o metálicos, colorantes de pirazolona, tioxantona, oxazina, estilbena, formazano, antraquinona, nitro, metina, trifenilmetano, xantona, naftarazina, estililo, azaestirililo, naftoperinona, quinoftalona y ftalocianina

y

15 (b) el colorante directo catiónico es un denominado colorante básico y se selecciona de las siguientes clases: derivados de acridina, antraquinona, azina, azometina, azoestirililo, mono-, bis- y poliazoicos, benzimidazol, benzotiazol, cianina, di- y triarilmetano, cetanimina, metano y polimetina, naftoestirililo, nitro, oxazina y dioxazina, ftalocianina, quinolina, quinoftalona, tiazina, tiazol y xanteno.

3. Papel, que se ha teñido con una solución acuosa de colorante que comprende

- 20
- a) de 5 a 30% en peso de un colorante directo aniónico o catiónico,
 - b) de 0,1 a 10% en peso de 1-fenoxi-2-propanol,
 - c) de 0 a 20% en peso de un ácido inorgánico u orgánico,
 - d) de 0 a 20% en peso de aditivos adicionales y
 - e) agua para completar hasta 100%.

25 4. Papel de acuerdo con la reivindicación 3, en el que

30 (a) el colorante directo aniónico se selecciona de colorantes que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y/o ácido carboxílico y se deriva de las siguientes clases de colorantes: colorantes monoazoicos, disazoicos y poliazoicos libres de metal o metálicos, colorantes de pirazolona, tioxantona, oxazina, estilbena, formazano, antraquinona, nitro, metina, trifenilmetano, xantona, naftarazina, estililo, azaestirililo, naftoperinona, quinoftalona y ftalocianina

y

35 (b) el colorante directo catiónico es un denominado colorante básico y se selecciona de las siguientes clases: derivados de acridina, antraquinona, azina, azometina, azoestirililo, mono-, bis- y poliazoicos, benzimidazol, benzotiazol, cianina, di- y triarilmetano, cetanimina, metano y polimetina, naftoestirililo, nitro, oxazina y dioxazina, ftalocianina, quinolina, quinoftalona, tiazina, tiazol y xanteno.