

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 566**

51 Int. Cl.:
C09B 67/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05728236 .0**
96 Fecha de presentación: **04.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1727863**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Soluciones concentradas de colorantes**

30 Prioridad:
12.03.2004 EP 04005985

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
SCHENE, Heidrun

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 379 566 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

Soluciones concentradas de colorantes

El presente invento se refiere a soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, especialmente a soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, que comprenden unos derivados de colorantes de benzotiazol. El presente invento se refiere además al uso de las soluciones concentradas de colorantes del presente invento, si fuese apropiado después de una dilución con agua, especialmente para teñir e imprimir papel, incluyendo cartulina y cartón.

Las soluciones de colorantes deberían tener una óptima estabilidad, de manera tal que ellas no se precipiten durante el transporte o en almacenamiento. Típicamente, ellas deberían ser estables durante un prolongado período de tiempo a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 5 grados Celsius, pero también a alrededor de 50°C. Similarmente, las soluciones congeladas deberán ser estables después de haber descongelado y no deberían presentar ningún tipo de problemas de estabilidad durante el bombeo. Las soluciones que contienen precipitados pueden causar interrupciones en los sistemas de bombeo o dosificación medida y conducir a inaceptables paradas de las máquinas y a una limpieza y un mantenimiento costosa/o.

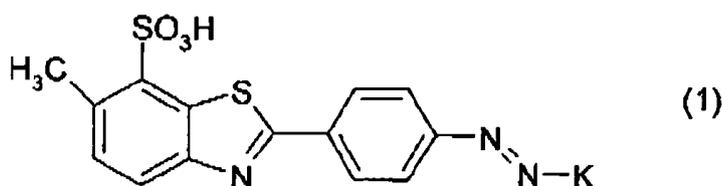
Se conocen soluciones acuosas concentradas de colorantes. El documento de solicitud de patente europea EP0369940A2 describe unas soluciones acuosas de colorantes que comprenden de 7 % a 30 % en peso de un derivado de colorante de benzotiazol conjuntamente con 1 a 5 mol de una amina específica por cada mol del colorante y también 10-25 % en peso de un agente solubilizante orgánico. El documento de solicitud de patente internacional WO03064539A1 describe unas soluciones acuosas de colorantes que comprenden de 5 % a 30 % en peso de un colorante que está basado en un derivado de benzotiazol, conjuntamente con 0,05-5 % de uno o más heterociclos aromáticos adicionales (por ejemplo un derivado adicional de benzotiazol) y 1-5 moles de una base o de una mezcla de bases por cada mol del colorante. Con el fin de producir las soluciones estables de colorantes, en ambos casos los ácidos colorantes libres se aíslan y agitan con mezclas de agua, agentes normalizadores y agentes solubilizantes.

Un problema de las conocidas soluciones acuosas de colorantes lo constituyen las grandes cantidades de agentes solubilizantes añadidos, que conducen a un alto nivel del contenido de carbono en los efluentes de la tintorería o de la fábrica de papel. Esto conduce a unos efluentes con un alto contenido total de carbono orgánico (TOC, acrónimo de total organic carbon) y una alta demanda química de oxígeno (CPD, acrónimo de chemical oxygen demand), y por consiguiente da lugar a altos costos para el tratamiento del agua. Correspondientemente, un objeto del presente invento es proporcionar unas soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, en la que los colorantes no tienen que ser aislados como ácidos libres, que están exentos de heterociclos aromáticos solubilizantes adicionales y que incluyen poca cantidad por la vía de agentes solubilizantes adicionales.

Se ha encontrado ahora que unas soluciones acuosas concentradas de colorantes, que comprenden aminoalcoxi alcoholes o monoalcohol-aminas como agentes normalizadores conjuntamente con cualesquiera trialcohol-aminas, son estables en almacenamiento incluso cuando el colorante no haya sido aislado como un ácido libre, no se añaden heterociclos aromáticos adicionales para la solubilización y el agente normalizador está presente en unas concentraciones manifiestamente más bajas que en la técnica anterior.

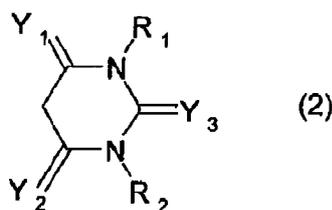
El presente proporciona unas soluciones acuosas concentradas de colorantes, que comprenden

a) de 7 % a 20 % en peso de un colorante de la fórmula



40

en la que **K** es un componente de copulación de la fórmula (2)



en donde

Y_1 e Y_2 son =O,

Y_3 es =O o =N-CN y

5 R_1 y R_2 son H,

b) de 0,4 a 0,9 moles de 2-(2-aminoetoxi)etanol, 3-dimetilamino-1-propanol o N-(2-hidroxi-etil)piperazina por cada mol del colorante de la fórmula (1) y también

10 c) de 0,8 a 2,5 moles de una trialcanol-amina por cada mol del colorante de la fórmula (1).

Las presentes soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, del presente invento, aparte de los componentes a), b) y c) identificados y opcionalmente de un agente biocida, no incluyen otros aditivos adicionales.

15 Unas bases/trialcanol-aminas preferidas son unas trialcanol-aminas que comprenden radicales de alcoholes de C_2 a C_4 . Se prefiere particularmente la trietanol-amina.

20 El o los grupo(s) sulfo en la molécula de colorante (1) puede(n) estar desprotonado(s) o estar presente(s) en forma de sales $-SO_3M$, que en su mayor parte están disociadas en solución. En principio se pueden usar como usar como cationes M todos los cationes incoloros. Ejemplos de dichos cationes M son cationes de amonio o cationes de amonio sustituido, siendo ejemplos de ellos mono-, di-, tri- y tetrametil-amonio, trietil-amonio y mono-, di- y trietanol-amonio. Se prefieren los cationes de amonio sustituido y se prefiere en sumo grado el trietanol-amonio.

25 En una forma preferida de realización, las soluciones estables en almacenamiento del presente invento están exentas de iones de litio y tienen un bajo contenido de otros cationes de metales alcalinos, siendo ejemplos de éstos los iones de sodio y de potasio. Más particularmente, las soluciones tienen un bajo contenido de iones de sodio, lo que significa que la concentración de estos iones está situada por debajo de 0,05 %, pero de manera preferible por debajo de 0,03 %

La fórmula (2) se muestra como indicada solamente en una forma tautomérica para el componente de copulación K ; sin embargo, las otras formas tautoméricas deberán ser abarcadas asimismo por esta fórmula.

Se otorga una preferencia muy particular al uso del ácido barbitúrico y de la 2-cianoimino-4,6-dihidroxi-pirimidina como componentes de copulación K .

30 Los colorantes de la fórmula (1) son conocidos o se obtienen de una manera conocida.

Las soluciones acuosas de colorantes del presente invento incluyen por cada mol de un colorante de la fórmula (1) no más que 0,9 moles de una amina, seleccionada entre el conjunto que consiste en N-(2-hidroxi-etil)piperazina, 2-(2-amino-etoxi)etanol o 3-dimetilamino-1-propanol.

35 Las soluciones de colorantes del presente invento pueden comprender unos agentes biocidas además de las bases orgánicas solubles en agua que se han mencionado.

40 Es apropiado cualquier agente biocida. Se otorga la preferencia al uso de agentes biocidas que tengan aprobación de la FDA (Food & Drug Administration = Administración de Alimentos y Fármacos). Cualquier agente biocida que sea capaz de reprimir el crecimiento de bacterias Gram-positivas o Gram-negativas, levaduras u hongos se puede usar en las soluciones del presente invento. Unos apropiados agentes biocidas son, por ejemplo, derivados de 3-tiazolona, por ejemplo derivados de 3-tiazolona alquilados y/o clorados, o mezclas de ellos. Típicamente, los agentes biocidas se añaden en una proporción de hasta 0,15 % en peso (por una composición producida en estado presto para el uso). Las soluciones acuosas concentradas de colorantes del presente invento se producen generalmente añadiendo la base orgánica, (especialmente una trialcanol-amina o soluciones de una trialcanol-amina) durante la copulación del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado sobre los componentes de

copulación HK, y añadiendo la cantidad más arriba identificada de aminoalcoxi alcohol o de aminoalcohol-amina a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

5 Alternativamente, las soluciones acuosas concentradas de colorantes del presente invento se producen generalmente añadiendo la base orgánica (especialmente una trialcohol-amina o soluciones de una trialcohol-amina) a los componentes de copulación HK, y luego se añade el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado y se añade la cantidad más arriba identificada de aminoalcoxi alcohol o de aminoalcohol-amina a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

10 Si fuese necesario, la solución de colorante es subsiguientemente filtrada y ajustada a una concentración según las especificaciones. Las soluciones acuosas concentradas de colorantes que se han obtenido son notables en particular por su buena estabilidad en almacenamiento.

15 La solución de colorante del presente invento se puede producir alternativamente mediante el recurso de que el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico se diazota convencionalmente y se usa en la reacción de copulación sin ningún aislamiento. La neutralización durante la copulación se efectúa por medio de bases orgánicas o inorgánicas. Las sales formadas se retiran subsiguientemente por ultrafiltración a una temperatura elevada (a unas temperaturas situadas por encima de la temperatura ambiente, es decir por encima de 20°C, especialmente por encima de 25°C, preferiblemente entre 30°C y 70°C) con adición de una sal de trialcohol-amonio o de soluciones de una sal de trialcohol-amonio. Después de esto, se ajustan las relaciones más arriba identificadas de la trialcohol-amina y del aminoalcoxi alcohol o de la monoalcohol-amina. Las soluciones acuosas concentradas de colorantes, así obtenidas, son notables similarmente por una buena estabilidad en almacenamiento en particular.

20 La diazotación y la copulación se llevan a cabo de una manera convencional. Con esta finalidad, el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico es diazotado a 0°C hasta 20°C y a un pH comprendido entre 0 y 5, de manera preferible a un pH comprendido entre 0 y 4, usando nitrito de sodio en una solución acuosa que se ha hecho de carácter ácido con ácido clorhídrico. Para copularla con el componente de copulación, la solución o suspensión de reacción es ajustada con una base orgánica o inorgánica, preferiblemente con una trialcohol-amina o con soluciones de una trialcohol-amina, de manera preferible con trietanol-amina, a un pH situado en el intervalo desde 3 hasta 7, y de manera preferible a un pH situado en el intervalo comprendido entre 4,5 y 6,5, y la temperatura durante la reacción de copulación se mantiene entre 0°C y 70°C, y de manera preferible entre 20°C y 55°C.

30 Un procedimiento preferido para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento de acuerdo con el invento está caracterizado porque los 0,8 a 2,5 moles de una trialcohol-amina por cada mol del resultante colorante de la fórmula (1) se añaden durante la copulación del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado sobre el componente de copulación HK y los 0,4 a 0,9 moles de aminoalcoxi alcoholes o de monoalcohol-aminas por cada mol del resultante colorante de la fórmula (1) se añaden a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

35 Un procedimiento preferido adicional para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con el invento, está caracterizado porque los 0,8 a 2,5 moles de una trialcohol-amina por cada mol del resultante colorante de la fórmula (1) se mezclan con el componente de copulación HK y se añade el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado, y los 0,4 a 0,9 moles de aminoalcoxi alcoholes o de monoalcohol-aminas por cada mol del resultante colorante de la fórmula (1) se añaden a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

40 El procedimiento para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con el invento, está caracterizado, en una forma preferida de realización, porque el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado se usa en la reacción de copulación sin haber sido aislado y la neutralización se efectúa durante la copulación mediante bases orgánicas o inorgánicas y subsiguientemente las sales formadas se retiran por ultrafiltración con adición de sales de trialcohol-amonio o de soluciones de las mismas, y después de esto la cantidad de aminas que antes se ha identificado, es añadida a la solución de colorante.

50 Las soluciones concentradas de colorantes del presente invento se usan, si fuese apropiado después de una dilución con agua, especialmente para teñir cuero y para teñir e imprimir papel, incluyendo cartulina y cartón, siendo estos materiales teñibles por ejemplo en la pasta papelera, por revestimiento o por inmersión. Junto a ello, una formulación líquida de esta clase se puede usar también para un proceso de tinción continuo o discontinuo para teñir materiales, especialmente celulosa. Las soluciones concentradas de colorantes del presente invento se pueden usar como una base para producir tintas para la impresión por chorros de tinta u otros tipos de tintas y formulaciones para la impresión o estampación sin contacto de sustratos tales como papel o materiales textiles. Incluso sin ninguna modificación adicional, las formulaciones del presente invento se pueden usar directamente para la impresión o estampación sin contacto de sustratos tales como papel o materiales textiles.

- El presente invento proporciona además el uso de las formulaciones de colorantes aniónicos del presente invento para producir coloraciones (tinciones) en madera con el fin de colorear madera sólida o virutas de madera o tableros de virutas o tableros de fibras de madera. La coloración de madera en forma de vigas, paneles u objetos acabados tales como mobiliario y partes de edificios, es un uso preferido de las coloraciones de madera de acuerdo con el invento. La aplicación de las formulaciones líquidas de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo a lo largo de la totalidad o de una parte de la superficie de madera (para compensar los defectos de color en la madera o en el enchapado). Las formulaciones líquidas de acuerdo con el invento se pueden usar en coloraciones acuosas (con el disolvente principal agua), coloraciones en disolventes (con aproximadamente 30-95 % de un disolvente orgánico), o coloraciones químicas (que son generalmente diluibles con agua).
- Los Ejemplos que se presentan seguidamente ilustran el invento. Todas las partes son partes en peso y los % son % en peso, si no se indica otra cosa diferente.

EJEMPLO 1

- 160 g del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico se disuelven en una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio, preparada a partir de 1.500 g de agua y de 75 g de sosa cáustica al 30 %, y se mezclan con 36,3 g de nitrato de sodio. Esta solución es dosificada en una mezcla de 125 g de hielo y 172,5 g de ácido clorhídrico al 30 % y es diazotada. La suspensión resultante es filtrada y la torta de prensa es lavada con ácido clorhídrico diluido.

Subsiguientemente, 62,8 g del ácido barbitúrico y la torta de prensa de diazotación se introducen en 875 g de agua desionizada y se remueven con agitación. El pH de la suspensión es ajustado a 5-6 y mantenido durante la copulación mediante una adición gota a gota de 82 g de trietanol-amina.

- Durante la copulación, la temperatura interna está situada entre 20 y 35°C. Después de que haya terminado la reacción, la solución de colorante es mezclada con 33,3 g (0,32 moles) de 2-(2-amino-etoxi)etanol y 2,5 g de Proxel® GXL (Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (n° de CAS.: 2634-33-5)) y es diluida con agua desionizada hasta llegar a 1.662,5 g. Una muestra de la solución así obtenida era estable incluso después de dos semanas de almacenamiento a 0°C y de una descongelación, puesto que ella ni se separaba ni desarrollaba vetas. Similarmente, se observó que la muestra almacenada durante dos semanas a 50°C y enfriada hasta la temperatura ambiente, ni se separa ni desarrolla vetas.

EJEMPLO 2

- Una solución de colorante con una calidad similar a la del Ejemplo 1 se obtiene al disolver 62,8 g del ácido barbitúrico en 875 g de agua y 82 g de trietanol-amina y luego añadiendo la torta de prensa de diazotación del Ejemplo 1 a razón de un poco cada vez.

EJEMPLO 3

- Se repite el Ejemplo 1 para diazotar 32 g del ácido deshidrotiotoluidina monosulfónico (= ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico) y para aislar el producto de diazotación. A la temperatura ambiente, 15,5 g de 2-cianoimino-4,6-dihidroxi-pirimidina se suspenden/disuelven en 25 g de agua y 34,7 g de trietanol-amina. Luego la torta de prensa de diazotación es añadida y la mezcla de reacción es diluida con 150 g adicionales de agua. Después de que haya terminado la copulación, la solución de colorante es clarificada, mezclada con 8,4 g (0,08 moles) de 2-(2-amino-etoxi)etanol y con 0,7 g de Proxel® GXL, y diluida con agua desionizada hasta llegar a 465 g.

EJEMPLO 4

- Se repite el Ejemplo 1 incluyendo la copulación con el ácido barbitúrico. Después de que haya terminado la reacción, la solución de colorante es mezclada con 33,3 g (0,26 moles) de N-(2-hidroxi-etil)piperazina y 2,5 g de Proxel® GXL (Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (n° de CAS.: 2634-33-5)) y es diluida con agua desionizada hasta llegar a 1.662,5 g. Una muestra de la solución obtenida de esta manera era estable incluso después de dos semanas de almacenamiento a 0°C y de una descongelación, puesto que ella ni se separaba ni desarrollaba vetas. Similarmente, se observó que la muestra almacenada durante dos semanas a 50°C y enfriada a la temperatura ambiente, ni se separa ni desarrolla vetas.

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 4 y la N-(2-hidroxi-etil)piperazina se reemplaza por 33,3 g (0,32 moles) de 3-dimetilamino-1-propanol. En las mismas condiciones de ensayo, la resultante solución de colorante muestra la misma buena estabilidad que más arriba se ha mencionado.

EJEMPLO 6

La diazotación del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico se lleva a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 1. Para una reacción ulterior, la suspensión de diazotación es mezclada con 62,8 g del ácido barbitúrico y ajusta a un pH de 3,5 con sosa cáustica al 30 %. El valor del pH es mantenido durante la reacción de copulación.

La suspensión del colorante es subsiguientemente calentada a 50°C, y ajustada a un pH de 6 mediante una adición dosificada de trietanol-amina. Un conjunto de ultrafiltración de laboratorio, equipado con una membrana DL5 (módulo enrollado, área de la membrana 0,55 m²) se hace funcionar inicialmente a 12 bares y 46-48°C para concentrar por 500 g y luego en un modo de diafiltración hasta que la conductividad del material permeado sea de < 1 mS/cm y el nivel de iones de metales alcalinos en el material retenido sea < 300 ppm (partes por millón). Si fuese apropiado, se añade durante la diafiltración una solución del hidrocloreto de trietanol-amonio, preparada a partir de 41,6 g de trietanol-amina, 73,6 g de agua y 32,1 g de ácido clorhídrico al 30 %. El material retenido es concentrado subsiguientemente por unos 400 g adicionales y el nivel de colorante y de amino alcoholes es comprobado y ajustado a las relaciones identificadas en el Ejemplo 1. Con esta finalidad, inicialmente la trietanol-amina es suplementada y después de esto se añaden 33,3 g de 2-(2-amino-etoxi)etanol y 2,5 g de Proxel® GXL. La solución de colorante es diluida con agua desionizada hasta llegar a 1.662,5 g. En las mismas condiciones de ensayo (llevadas a cabo concurrentemente) se observaron las mismas buenas estabilidades.

EJEMPLO 7

15 160 g del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico se suspenden en 1.500 g de agua caliente a 50°C y se disuelven con 107,6 g de trietanol-amina. La diazotación se lleva a cabo subsiguientemente de una manera similar a la del Ejemplo 1. Para una reacción ulterior, la suspensión de diazotación se mezcla con 62,8 g del ácido barbitúrico y se ajusta a un pH de 5,5 con trietanol-amina. El pH es mantenido durante la reacción de copulación, consumiéndose para esto un total de 134,1 g de trietanol-amina.

20 Un conjunto de ultrafiltración de laboratorio equipado con una membrana DL5 (módulo enrollado, área de la membrana 0,55 m²) se hace funcionar inicialmente a 20 bares y 46-48°C para concentrar por 500 g y luego en un modo de diafiltración hasta que la conductividad del material permeado sea < 1 mS/cm y el nivel de iones de metales alcalinos en el material retenido sea < 300 ppm. Si fuese apropiado, se añade durante la diafiltración una solución del hidrocloreto de trietanol-amonio, preparada a partir de 131 g de trietanol-amina, 208 g de agua y 90 g de ácido clorhídrico al 30 %. El material retenido es concentrado subsiguientemente por unos 700 g adicionales y el nivel de colorante y de amino alcoholes se comprueba y se ajusta a las relaciones identificadas en el Ejemplo 1. Con esta finalidad, inicialmente la trietanol-amina es suplementada y después de esto se añaden 33,3 g 2-(2-amino-etoxi)etanol y 2,5 g de Proxel® GXL. La solución de colorante es diluida con agua desionizada hasta llegar a 1.662,5 g.

30 En las mismas condiciones de ensayo (llevadas a cabo concurrentemente) se observaron las mismas buenas estabilidades.

EJEMPLO COMPARATIVO A

35 La sustitución de la N-(2-hidroxi-etil)piperazina en el Ejemplo 4 por 53,4 g (0,41 moles) de la 3-dietilamino-1-propilamina (0,9 moles de amina por cada mol de la materia colorante) condujo a una precipitación de la materia colorante. Esta pasta no podría ser disuelta de nuevo ni siquiera por calentamiento.

EJEMPLO COMPARATIVO B

La sustitución de la N-(2-hidroxi-etil)piperazina en el Ejemplo 4 por 43,1 g (0,41 moles) de la dietanol-amina condujo a una solución inestable que forma unos precipitados después de haber almacenado a +50°C y de haber enfriado a la temperatura ambiente.

40 Los Ejemplos 1 a 7 fueron repetidos pero sin añadir ningún agente biocida, es decir, no se añadió Proxel® GXL. En las mismas condiciones de ensayo (llevadas a cabo de una manera concurrente) se observaron las mismas buenas estabilidades.

RECETAS DE TINCIÓN

RECETA DE TINCIÓN A

45 70 partes de una celulosa al sulfito de madera de pino blanqueada químicamente y 30 partes de celulosa al sulfito de madera de abedul blanqueada químicamente se baten dentro de 2.000 partes de agua en una pila holandesa. 1,5 partes de la formulación líquida de colorante del Ejemplo 1 se añaden a este material. El papel se produce a partir de esto después de un período de tiempo de mezcladura de 20 minutos. El papel absorbente obtenido de esta manera tenía un color amarillo.

RECETA DE TINCIÓN B

50 1,5 partes de la formulación líquida de colorante del Ejemplo 1 se añaden a 100 partes de una celulosa al sulfito blanqueada químicamente, batida con 2.000 partes de agua en una pila holandesa. Después de haber mezclado durante 15 minutos se efectúa el encolado habitual usando una cola de resina y sulfato de aluminio. El papel producido a partir de este material exhibe un matiz amarillo en cada caso.

RECETA DE TINCIÓN C

Una banda continua absorbente de papel no encolado se impulsa a 40-50°C a través de una solución acuosa de un colorante que consiste en 95 partes de agua y 5 partes de la solución de colorante del Ejemplo 1 del invento.

5 La solución de colorante en exceso es exprimida por dos rodillos. La banda continua secada de papel tiene un color amarillo en cada caso.

RECETA DE TINCIÓN D

15 kg de papel de desecho (basado en madera), 25 kg de madera triturada y blanqueada y 10 kg de celulosa al sulfito no blanqueada se mezclaron con agua y se batieron hasta que se hubo obtenido una suspensión acuosa al 3 %. Esta suspensión fue diluida para dar una suspensión acuosa al 2 %. Mediando agitación continua se añadieron 5 % de caolín (arcilla de china, basado en el contenido de fibras secas de la suspensión) y 1,25 kg de una formulación de colorante diluida al 5 % procedente del Ejemplo 1.

Después de 20 minutos se añadió 1 % de una dispersión de cola de resina (basado en el contenido de fibras secas). La suspensión homogénea se llevó a un pH de 5 añadiendo alumbre poco antes de que la suspensión para papel fuera transferida a la máquina papelera. Siguiendo este proceso se produjo un papel amarillo.

15 Las formulaciones de colorantes de los Ejemplos 2 a 7 se pueden usar para teñir de una manera singular a las recetas A hasta B.

RECETA DE TINCIÓN E

20 2,5 partes de la formulación de colorante del Ejemplo 1 se disuelven a 60°C en 100 partes de agua desmineralizada y subsiguientemente se diluyen con 900 partes de agua desmineralizada fría. Luego se introducen en el baño 100 partes de una tela tricotada de algodón (blanqueada). Después de 5 minutos, se añaden 10 partes de sulfato de sodio calcinado. Durante 35 minutos, la temperatura del baño de tinción es aumentada de una manera continua hasta 95°C. Esta temperatura es mantenida durante 60 minutos y el baño de tinción es luego enfriado a 70°C en el curso de 30 minutos. El material teñido es luego retirado desde el líquido, enjuagado con agua y secado. El material teñido obtenido tiene un color amarillo.

25 Las formulaciones de colorantes de los Ejemplos 2-7 se pueden usar para teñir algodón de una manera similar.

RECETA DE TINCIÓN F

30 100 partes de una tela tricotada de algodón, que se ha teñido con el colorante del Ejemplo 1 de una manera análoga a la del método del Ejemplo E a una profundidad patrón de aproximadamente 1/1, se mezclan sin desecación intermedia en 1.000 partes de agua corriente a 25°C con 5 partes de cloruro de sodio y 4 partes de un agente de tratamiento posterior, que se ha obtenido a partir de la reacción del dietilen-triamina con diciandiamida. El valor del pH del baño de tinción es ajustado a 6,5 - 7. El baño es calentado a 40°C en el curso de 20 minutos, y esta temperatura es mantenida durante 20 minutos adicionales. Después de esto, el material es enjuagado con agua corriente fría. El algodón amarillo que ha sido tratado posteriormente de esta manera tiene una mejorada solidez frente al lavado.

35 La tinción se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-7.

RECETA DE TINCIÓN G

40 100 partes de cuero graneado con cromo costroso se tratan previamente a 50°C en 800 partes de agua, 2 partes de amoníaco y 0,3 partes de un agente de humectación durante 90 minutos. En otro baño de flotación, que consistía en 400 partes de agua, 2 partes de amoníaco (en forma de una solución acuosa al 25 %), 2 partes de un líquido graso aniónico basado en aceite de pescado sulfonado y 1 parte de un agente auxiliar de penetración, este cuero fue removido en tambor durante 15 minutos a 50°C. A la misma temperatura se añaden 6 partes de la formulación de colorante producida de acuerdo con el Ejemplo 1 y el cuero se trató durante 60 minutos adicionales. Después de esto, se añadieron 3 partes de ácido fórmico, diluidas con 60 partes de agua, y el cuero fue tratado durante 20 minutos adicionales. Se usaron unos procesos convencionales para las operaciones subsiguientes de acabado, lavado y desecación.

45 El cuero obtenido tenía un matriz amarillento nivelado.

Otros cueros curtidos de nuevo vegetalmente, de baja afinidad, pueden ser teñidos similarmente de acuerdo con métodos conocidos.

La tinción se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-7.

RECETA DE TINCIÓN H

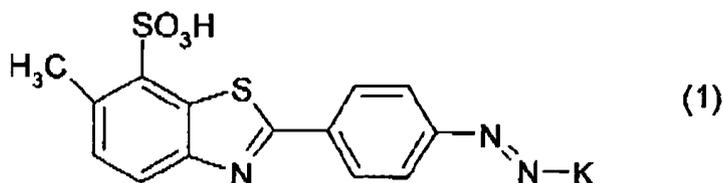
50 Una tabla de madera de conífera (píceas europea) y una tabla de madera de frondosa (haya) se cortaron cada una en trozos de aproximadamente 5 cm y se sumergieron durante algunos minutos en una solución diluida (10 partes de agua y 1 parte de la solución de colorante de acuerdo con el Ejemplo 1) de la materia colorante de acuerdo con el Ejemplo 1 y después de secar durante diez horas se obtuvieron trozos de tablas de color amarillento claro.

La tinción se puede llevar a cabo de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-7.

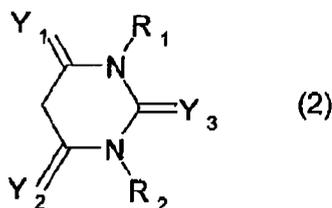
REIVINDICACIONES

1. Soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, que comprenden

a) de 7 % a 20 % en peso de un colorante de la fórmula



5 en la que **K** es un componente de copulación de la fórmula (2)



en donde

Y_1 e Y_2 son =O,

Y_3 es =O o =N-CN y

10 R_1 y R_2 son H,

b) de 0,4 a 0,9 moles de 2-(2-aminoetoxi)etanol, 3-dimetilamino-1-propanol o N-(2-hidroxi-etil)piperazina por cada mol del colorante de la fórmula (1) y también

15 c) de 0,8 a 2,5 moles de una trialcanol-amina por cada mol del colorante de la fórmula (1).

2. Soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque las trialcanol-aminas comprenden radicales de alcoholes de C_2 hasta C_4 .

3. Procedimiento para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la base orgánica es añadida durante la copulación del ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado sobre los componentes de copulación HK y los 0,4 a 0,9 moles de aminoalcoxi alcoholes o monoalcanol-aminas por cada mol del colorante de la fórmula (1) se añaden a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

20

4. Procedimiento para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la base orgánica se añade a los componentes de copulación HK seguida por el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado y los 0,4 a 0,9 moles de aminoalcoxi alcoholes o monoalcanol-aminas por cada mol del colorante de la fórmula (1) se añaden a la solución de colorante después de que haya terminado la reacción.

25

5. Procedimiento para producir soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido 2-(4-amino-fenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico diazotado es usado en la reacción de copulación sin haber sido aislado y la neutralización se efectúa durante la copulación mediante bases orgánicas o inorgánicas y subsiguientemente las sales formadas son retiradas por ultrafiltración con la adición de sales de trialcanol-amonio o soluciones de éstas y después de esto los 0,4 a 0,9 moles de aminoalcoxi alcoholes o de monoalcanol-aminas por cada mol del colorante de la fórmula (1) se añaden a la solución de colorante.

30

6. Uso de soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para teñir y/o imprimir o estampar cuero, materiales celulósicos, especialmente papel y/o madera y/o cartón.

35

7. Uso de soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para producir tintas y formulaciones para la impresión o estampación sin contacto, especialmente para la impresión por chorros de tinta.

5 8. Substratos caracterizados porque ellos han sido teñidos, impresos o estampados con soluciones acuosas concentradas de colorantes, estables en almacenamiento, de acuerdo con la reivindicación 1.