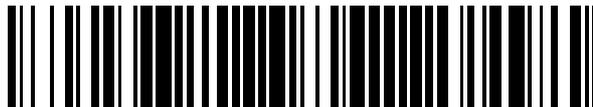


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 357**

51 Int. Cl.:  
**C09B 67/00** (2006.01)  
**C09B 67/26** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06819418 .2**  
96 Fecha de presentación: **13.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1951820**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Formulaciones líquidas de colorantes directos**

30 Prioridad:  
**18.11.2005 EP 05025196**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.11.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**KLOPP, INGO;**  
**ETZBACH, KARL-HEINZ y**  
**REICHEL, HELMUT**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 390 357 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).

## DESCRIPCION

Formulaciones líquidas de colorantes directos.

La presente invención se refiere a formulaciones líquidas acuosas, que contienen

- 5 un 5 a un 30 % en peso de una composición colorante que comprende un 25 a un 85 % en peso de Direct Brown 44, un 15 a un 75 % en peso de Direct Yellow 11 y/o de un colorante accesible mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11, un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, y un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos, referido respectivamente a la composición colorante,
- 10 un 0,5 a un 15 % en peso de una o varias alquilaminas, cuyos restos alquilo, uno, dos o tres, pueden estar substituidos respectivamente por uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino, y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en función éter,
- referido al peso total de la formulación líquida acuosa, no sobrepasando el contenido en sodio de la formulación líquida un 0,3 % en peso, así como a su empleo para el teñido de material de celulosa, en especial papel.
- 15 Para la obtención de material de envasado se requieren colorantes marrones, que presentan un tono de color marrón claro, que varía sólo en un intervalo limitado. En este caso, el marrón puede ser una mezcla de colorantes debida a la síntesis, como en el caso de Basic Brown 1, o una mezcla de colorantes constituida por un colorante amarillo, un colorante azul, y en caso dado un colorante rojo. Las mezclas de colorantes tienen la gran ventaja de posibilitar una matización del tono de color más fácilmente. No obstante, es problemático obtener formulaciones líquidas de estas mezclas de colorantes.
- 20 La baja estabilidad al almacenaje de formulaciones líquidas resulta de la solubilidad de colorantes en agua, frecuentemente limitada, ya que ésta va acompañada casi siempre de una alta afinidad deseada con la fibra. Mientras que esto no tiene ninguna repercusión sobre las concentraciones de colorantes presentes en la máquina de papel debido a la baja concentración, puede tener gran influencia sobre las formulaciones líquidas, cada vez más solicitadas. Frecuentemente se producen problemas con la estabilidad al almacenaje de la formulación líquida, si los recipientes se deben almacenar durante un tiempo más largo. En este caso, tanto frío, como también calor, pueden conducir a precipitados, que no sólo pueden ser críticos para las bombas de dosificación, sino que también pueden conducir a formación de manchas o a coloraciones irregulares del papel. La estabilidad al almacenaje en mezclas de colorantes se vuelve aún más problemática, ya que en este caso se deben mantener varios colorantes simultáneamente en disolución.
- 25 Para mejorar generalmente la solubilidad de una formulación colorante, por regla general se seleccionan aditivos solubilizadores, que sirven como contraion de ácidos colorantes. Como aditivos solubilizadores son conocidas las más diversas clases de sustancias, como alcoholes, mono-, oligo- o polialquilenglicoles, lactamas, aminas y amidas.
- 30 La EP 1 258 562 describe mezclas marrones que contienen Direct Yellow 11, así como otras mezclas que contienen Direct Brown 44.
- 35 La GB-A 2 164 348 muestra formulaciones líquidas estables al almacenaje de Direct Yellow 11 mediante su reacción con di- y trietanolamina.
- De la DE-A 30 46 450 se puede extraer la obtención de Direktgelb 11 a partir de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en presencia de etanolamina e hidróxido de litio. A continuación se combina la mezcla con urea.
- 40 La EP-A 1 548 069 describe formulaciones líquidas acuosas marrones estables al almacenaje, constituidas por Direct Yellow 11 enrojecido, así como colorantes directos rojos y azules, que contienen etanolamina y urea. No obstante, las mezclas descritas en la misma no se matizan con tonos azules.
- 45 La solicitud de patente europea precedente 05016961.4 muestra la estabilización al almacenaje de colorantes directos aniónicos con poli-N-vinilformamida y polímeros de N-vinilformamida. Las mezclas marrones aquí descritas están matizadas en parte también con Direktbraun 44. No obstante, no hay indicaciones sobre el contenido en sodio. Los ensayos de almacenaje tienen resultados insatisfactorios respecto a la estabilidad a largo plazo, ya que estas mezclas son viscosas estructuralmente en el ensayo a largo plazo.
- 50 La WO-A 04/048478 muestra la obtención de una formulación líquida pobre en sal de Direct Brown 44, partiendo de m-fenilendiamina para dar vesuvina, y reacción directa para dar Direct Brown 44 sin aislamiento intermedio de vesuvina. En este caso, el Direkt Brown 44 se aísla en su forma ácida y se disuelve en bases acuosas.
- La solicitud precedente PCT/EP/05/005392 describe la obtención de formulaciones líquidas pobres en sales de Direct Brown 44 por medio de nanofiltración.

Para la obtención de material de envasado, el objetivo ahora era ofrecer al fabricante de papel respectivo mezclas marrones acabadas, especialmente para su celulosa cruda. Esto tiene la ventaja de no tener que mezclar por una parte, ni almacenar por sí mismo la mezcla de colorantes marrones por otra parte. De este modo, la estabilidad al almacenaje de las formulaciones líquidas marrones acuosas se convirtió en tarea central de la presente invención.

- 5 Por consiguiente, la presente invención tomaba como base una formulación líquida marrón, que presentara una estabilidad al almacenaje mejorada en el caso de almacenaje en frío, como también en caliente.

Correspondientemente se encontraron las formulaciones líquidas citadas anteriormente:

10 los datos de % en peso de los colorantes se refieren respectivamente al colorante calculado en forma de su ácido libre. Los colorantes se presentan en forma de sus sales en la formulación líquida. Direct Yellow 11, los colorantes obtenidos mediante su reacción, así como los colorantes directos rojos y azules, tienen preferentemente iones litio como contraiones, así como iones alquilamonio. Puesto que ya no se puede extraer la formulación líquida, ya se trate de contraiones o aditivos en el caso de la alquilamina, ésta se calcula en su totalidad como alquilamina en la formulación líquida.

15 Vesuvina y sus productos de copulado, como C. I. Direct Brown 44, son conocidos desde el comienzo de la química de colorantes. De este modo, del índice de color se puede deducir que se acoplan formalmente dos partes de ácido sulfanílico sobre una parte de vesuvina (Bismarck Brown C. I. 21000), para llegar a C. I. Direct Brown 44. En la WO 04/048478, a cuya enseñanza se hace referencia expresamente en este caso, se describe un procedimiento para su obtención.

20 Preferentemente se obtiene Direct Brown 44, que se obtiene elaborándose vesuvina a partir de m-fenilendiamina y transformándose para dar Direct Brown 44 sin aislamiento intermedio. En este caso, la vesuvina se obtiene de modo conocido generalmente, como se describe también en la WO 04/048478, tetraazotándose formalmente una de tres partes de m-fenilendiamina, y acoplándose la misma sobre las dos partes restantes. A continuación se puede añadir directamente a la mezcla de reacción el ácido sulfanílico diazotado.

25 Preferentemente se emplea Direct Brown 44 como formulación líquida, que se obtiene, a modo de ejemplo, mediante aislamiento del ácido de Direct Brown 44 y disolución en bases diluidas. El aislamiento en su forma ácida se efectúa acidificándose la mezcla de reacción de copulado de ácido sulfanílico sobre vesuvina a un valor de pH en el intervalo de 0 a 4,5, preferentemente de 0 a 2, una vez efectuado el copulado. En este caso puede ser ventajoso cristalizar el ácido de Direct Brown 44 a temperaturas de 20 a 70°C. De este modo se obtiene Direct Brown 44 como producto sólido, que se puede aislar de modo habitual generalmente, como filtración o centrifugado.  
30 Preferentemente se lava el colorante obtenido con agua, hasta que la conductividad del agua de lavado es  $\leq 1$  mS (milli Siemens). Direct Brown 44 como ácido se disuelve a continuación en bases diluidas. Según elección de base se obtiene la correspondiente sal de colorante.

35 Son apropiadas bases cuyos cationes mantienen los colorantes en disolución como contraiones, como agua amoniacal o disoluciones acuosas de aminas substituidas, como monoalquil-, dialquil- o trialquilaminas, hidróxidos tetraalquilamónicos o benciltrialquilamónicos, o aquellas aminas que se derivan de heterociclos nitrogenados de cinco o seis eslabones saturados, como pirrolidina, piperidina, morfina o piperazina, o sus productos N-monoalquil- o N,N-dialquilsubstituidos. En este caso se debe entender por alquilo en general alquilo con 1 a 20 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, que puede estar substituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o interrumpido por uno a cuatro átomos de oxígeno en función éter. Bases preferentes son alcanolaminas con 1 a 4 átomos de  
40 carbono, en especial monoetanol-, dietanol- y trietanolamina.

Preferentemente se disuelve el colorante con agua amoniacal en mezcla con una alquilamina, cuyo resto alquilo puede estar substituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino, y/o interrumpido por uno o dos átomos de oxígeno en función éter. Es especialmente preferente agua amoniacal en mezcla con una monoalcanol-, dialcanol- y/o trialcanolaminas, ya que éstas proporcionan formulaciones líquidas especialmente estables. En especial es  
45 preferente agua amoniacal en combinación con mono-, di- y/o trietanolamina. Agua amoniacal es una disolución al 20 - 30 % en peso de amoníaco en agua.

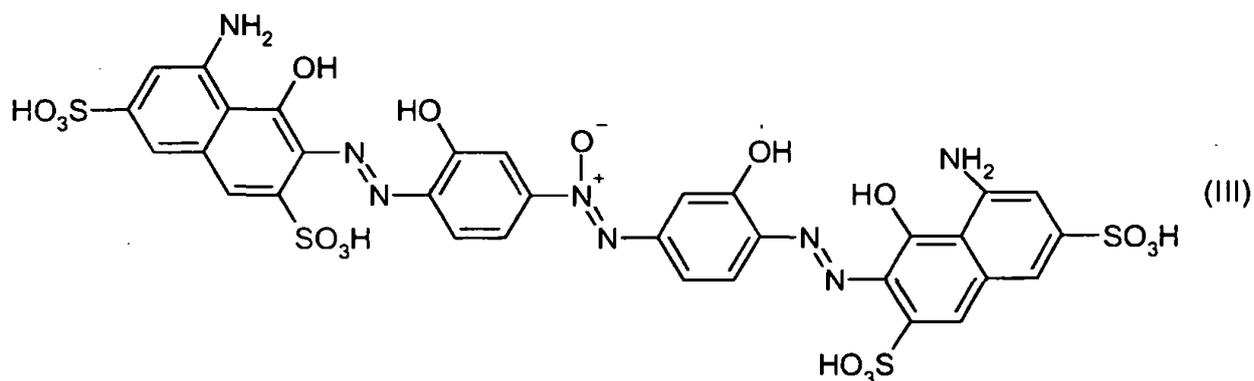
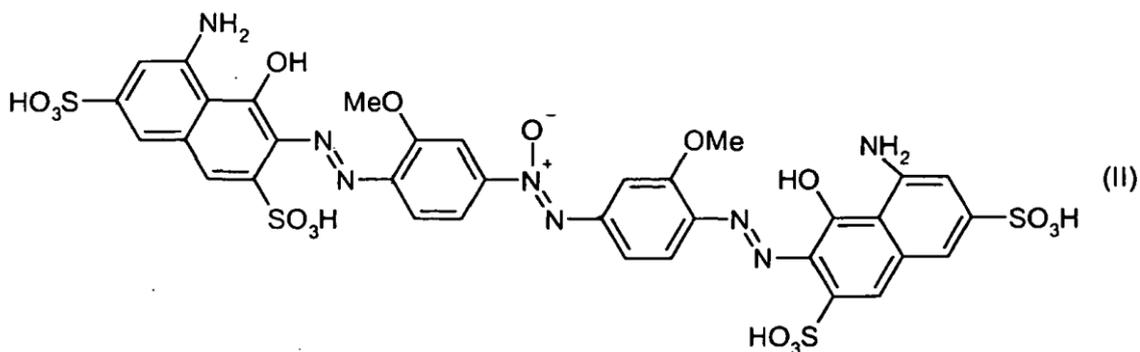
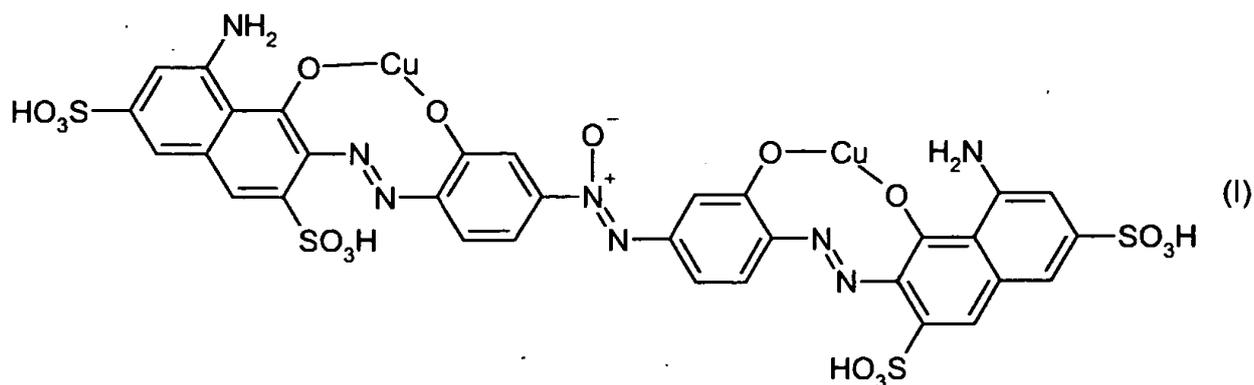
Según otra forma de ejecución preferente, el colorante se disuelve sólo en la alquilamina.

50 Para la neutralización, y con ello disolución del colorante, se emplean 0 a 2 moles de agua amoniacal por mol de colorante. Para la disolución del colorante, restante en caso dado, se selecciona alquilamina como base. Además puede ser ventajoso añadir adicionalmente hasta 3 equivalentes molares de alquilamina para la mejora de la estabilidad del ajuste líquido. Preferentemente se ajusta el valor de pH a un valor en el intervalo de 8,5 a 11.

Preferentemente se emplea Direct Brown 44 como formulación líquida con un contenido en sodio  $\leq 1,5$  % en peso, de modo especialmente preferente  $\leq 0,7$  % en peso, referido a Direct Brown 44 como producto sólido.

55 Según otra forma de ejecución preferente se emplea Direct Brown 44, que se obtiene mediante copulado de una cantidad al menos equimolar de ácido sulfanílico diazotado sobre el producto de copulado de fenilendiamina sobre sí misma, disolviéndose en medio básico el Direct Brown 44 formado, y llevándose a cabo una nanofiltración a

- 5 continuación. Los colorantes se producen como productos sólidos bajo condiciones de copulado, de modo que se obtiene una suspensión acuosa. Se debe entender por disolver en medio básico que se disuelve el colorante azoico ajustándose el valor de pH de la mezcla de reacción a un valor básico, es decir, a un valor en el intervalo de 8 a 14. Para la disolución de Direct Brown 44 son apropiadas las bases indicadas anteriormente con las mismas preferencias.
- 10 La nanofiltración, subsiguiente en caso dado, sirve para la desalinización, y en caso dado concentración de la disolución de colorante. Como membranas preferentes en la unidad de separación de membrana empleada se emplean membranas de nanofiltración disponibles comercialmente, con límites de separación de 200 Dalton a 2000 Dalton, de modo especialmente preferente 200 Dalton a 1000 Dalton. Las presiones de transmembra ascienden a 1 hasta 50 bar a temperaturas hasta 100°C. Las membranas apropiadas para la nanofiltración se describen en la PCT/EP/05/005392, a la que se hace referencia expresamente.
- 15 Por regla general, mediante la disolución del colorante en medio básico se obtiene una disolución de colorante, cuyo contenido en colorante asciende a un 3 hasta un 10 % en peso. Tal disolución se puede desalinizar directamente por medio de nanofiltración, y concentrar en caso dado.
- 20 Se desaliniza hasta que el contenido en sodio en la formulación líquida es  $\leq 1,5$  % en peso, de modo especialmente preferente  $\leq 0,7$  % en peso, referido a Direct Brown 44 como producto sólido.
- 25 Preferentemente se substituye una parte de permeato extraído, como en una diafiltración, por una disolución acuosa de las bases citadas anteriormente, para mantener constante el valor de pH. Este modo de proceder se describe en la PCT/EP/05/005392, a cuya manifestación se hace referencia expresamente.
- 30 Direct Yellow 11 se obtiene como producto de la autocondensación de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico en medio acuoso alcalino. Su reacción con agentes reductores, como glucosa o sulfuro sódico, conduce a Direct Orange 15 (C. I. 40002, o bien 40003). Estos colorantes son mezclas de colorantes de constitución no determinada. Si se reduce Direct Yellow 11 en cantidad subestequiométrica en relación con el ácido nitrotoluenosulfónico, se obtienen mezclas de colorantes con un tono de color naranja amarillento. Este desplazamiento batocrómico del tono de color se denomina también "enrojecimiento" de Direct Yellow 11. Tal enrojecimiento del tono de color se puede conseguir también mediante tratamiento térmico de Direct Yellow 11. A continuación se entenderá por Direct Yellow 11 parcialmente enrojecido colorantes que son obtenibles mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11 y su ángulo de tono de color sobre celulosa blanqueada en el intervalo de color de 55 a 75. La obtención de este Direct Yellow 11 parcialmente enrojecido se describe en la EP-A 1 548 069, a cuyo contenido se hace referencia expresamente en este caso.
- 35 Son preferentes composiciones de colorante con Direct Yellow 11.
- La obtención de Direct Yellow 11 es conocida generalmente. Direct Yellow 11 se obtiene mediante calentamiento de una disolución acuosa alcalina de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico. Mediante la reacción de ácido nitrotoluenosulfónico con un hidróxido alcalino, como por ejemplo hidróxido de litio, se forma en primer lugar la sal de ácido nitrotoluenosulfónico, que se condensa en medio básico en el caso de calentamiento a 40-80°C para dar colorante de azoestilbeno.
- 40 Preferentemente se añade a la mezcla antes de la condensación una alcanolamina, en una cantidad de 0,1 a 0,5 moles de alcanolamina por mol de ácido nitrotoluenosulfónico. Alcanolaminas son, a modo de ejemplo, etanolamina, isopropanolamina o preferentemente dietanolamina. Presumiblemente, tal adición actúa solubilizando etapas intermedias de reacción.
- Una vez efectuada la condensación y refrigeración se ajusta la mezcla alcalina, a modo de ejemplo con ácido acético, a valores de pH en el intervalo de 7 a 9.
- Según otra forma de ejecución preferente se selecciona Direct Yellow 11 en forma de sal de dietanolamina, como se describe en la EP-A-0 122 224, a la que se hace referencia expresamente.
- 45 El colorante directo rojo, o bien azul, es respectivamente un colorante aniónico de absorción directa. En este caso se debe entender por azul un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda de 560 a 650 nm. Se debe entender por rojo un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda de 490 a 540 nm.
- 50 Son preferentes colorantes directos azules, como Direct Violet 9 (C. I. 27855), Direct Violet 35, Direct Violet 51 (C. I. 27905), Direct Blue 86 (C. I. 74180), Direct Blue 199 (C. I. 74190), Direct Blue 218 (C. I. 24401), Direct Blue 267, Direct Blue 273, Direct Blue 279, Direct Blue 281, Direct Blue 71, 273 como complejo de cobre, y 290. En especial son preferentes Direct Blue 15, 71, 273, 279, 281, 290, y los colorantes de las formulas I, II y III.



5 Del mismo modo son preferentes colorantes directos rojos, como Direct Red 80, Direct Red 81 (C. I. 28160), Direct Red 239, Direct Red 252-255 y Direct Red 262.

Son preferentes formulaciones líquidas acuosas cuya composición colorante está constituida por

un 25 a un 85 % en peso de Direct Brown 44,

un 15 a un 75 % en peso de Direct Yellow 11,

un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, y

10 un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos,

referido respectivamente a la composición colorante.

Son especialmente preferentes formulaciones líquidas acuosas cuya composición colorante está constituida por

un 30 a un 80 % en peso de Direct Brown 44,

un 20 a un 70 % en peso de Direct Yellow 11,

15 un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, y

un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos,

referido respectivamente a la composición colorante.

Son muy especialmente preferentes formulaciones líquidas acuosas cuya composición colorante está constituida por un 30 a un 80 % en peso de Direct Brown 44,

un 20 a un 70 % en peso de Direct Yellow 11,

- 5 un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, seleccionados preferentemente entre Direct Blue 15, 71, 273, 279, 281, 290, y los colorantes de las fórmulas I, II y III

referido respectivamente a la composición colorante.

- 10 Según la invención, la formulación líquida acuosa contiene al menos una alquilamina, cuyos restos alquilo, uno, dos o tres, pueden estar substituidos por uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino, y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en función éter, en una cantidad de un 0,5 a un 15 % en peso, referido al peso total de la formulación líquida. Son preferentes alquilaminas cuyos dos o tres restos alquilo pueden estar substituidos respectivamente por uno o dos grupos hidroxilo y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en función éter. Son especialmente preferentes mono-, di- y trialcanolaminas.

- 15 Alquilaminas preferentes son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, monometiletanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, aminoetiletanolamina. Es muy especialmente preferente etanolamina, en especial dietanolamina y trietanolamina.

Son preferentes formulaciones líquidas acuosas que comprenden un 5 a un 30 % en peso, preferentemente un 10 a un 30 % en peso de composición colorante, y un 0,5 a un 10 % en peso, en especial un 0,5 a un 8 % en peso de una o varias alquilaminas, referido al peso total de la formulación líquida.

- 20 Los colorantes se pueden emplear como formulación líquida, como torta de prensado húmeda, o también en forma desecada. En los dos últimos casos se obtiene una disolución añadiéndose la alquilamina. Debido a la síntesis, como se ha mencionado anteriormente, se puede añadir una parte de la alquilamina contenida en la formulación líquida en la obtención de Direct Yellow 11. Únicamente se debe procurar no sobrepasar la cantidad total de un 15 % en peso de alquilamina en la formulación líquida.

- 25 Según la invención, el contenido en sodio de la formulación líquida no debe sobrepasar un 0,3 % en peso. Es preferente un contenido en sodio de  $\leq 0,25$  % en peso, en especial de  $\leq 0,2$  % en peso. Por regla general, el contenido en sodio de la formulación líquida es ocasionado por Direct Brown 44 empleado, por regla general como formulación líquida.

- 30 Por lo tanto, es ventajoso seleccionar formulaciones líquidas de Direct Brown 44, que se sintetizaron según el procedimiento de obtención expuesto anteriormente.

- 35 Otros aditivos en la formulación líquida pueden ser en principio alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol o terc-butanol, amidas de ácido carboxílico, como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, cetonas o cetoalcoholes, como acetona, metiletilcetona o 2-metil-2-hidroxi-pentan-4-ona, mono-, oligo- o polialquilenglicoles o -tioglicoles, que presentan unidades alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,2- o 1,4-butilenglicol, hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tiodiglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol, otros polioles, como glicerina o hexano-1,2,6-triol, éteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de alcoholes polivalentes, como etilenglicolmonometil- o -monoetiléter, dietilenglicolmonometil- o -monoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter (butildiglicol) o trietilenglicolmonometil- o monoetiléter, ésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de alcoholes polivalentes,  $\gamma$ -butirolactona o dimetilsulfóxido. Aditivos solubilizadores apropiados son además lactamas, como 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 ácido poliacrílico, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los respectivos monómeros. Del mismo modo se pueden aplicar oligómeros de óxido de etileno u óxido de propileno, o derivados de estos oligómeros.

- 45 Son preferentes formulaciones líquidas que no contienen poli-N-vinilformamida y/o no contienen polímero, que se obtiene mediante polimerización de una mezcla de uno o varios monómeros con insaturación etilénica y  $> 50$  % en peso de N-vinilformamida, referido a los monómeros totales. En el ámbito de esta solicitud se debe entender por poli-N-vinilformamida un polímero con un peso molecular medio (fotodispersión estadística) en el intervalo de  $\leq 340$  000. Se obtiene mediante polimerización a través de radicales de vinilformamida, como se describe en la DE-A 31 28 478. Debido a su obtención, así como a la formulación líquida acuosa, la hidrólisis de grupos amida para dar grupos amido no se puede evitar completamente. Por lo tanto, en el ámbito de esta solicitud se debe entender por polivinilformamida un polímero que contiene hasta un 20 % en peso de grupos hidrolizados. El grado de hidrólisis se puede determinar fácilmente por medio de titración polielectrolítica. Como comonómeros con insaturación etilénica se pueden citar, a modo de ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, N-

vinilcaprolactama, N-vinilurea, N-vinilpirrolidona, viniléteres de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, N-vinilacetamida, acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

Son especialmente preferentes formulaciones líquidas acuosas según la invención, que comprenden un 15 a un 30 % en peso de composición colorante,

- 5 un 0,5 a un 8 % en peso de mono-, di- y/o trietanolamina, preferentemente di- y/o trietanolamina.

Son especialmente preferentes formulaciones líquidas acuosas según la invención constituidas por un 15 a un 30 % en peso de composición colorante,

un 0,5 a un 8 % en peso de mono-, di- y/o trietanolamina, preferentemente di- y/o trietanolamina.

- 10 Las formulaciones líquidas obtenidas proporcionan mezclas estables en todas las proporciones de mezcla de Direkt Brown 44 con Direkt Yellow 11, tanto con, como también sin adición de un componente azul y/o en caso dado componente rojo, y por consiguiente posibilitan un espectro colorístico amplio en tonos marrones. Las disoluciones obtenidas presentan una extraordinaria estabilidad al almacenaje, y no son viscosas estructuralmente. Proporcionan buenas coloraciones de papel y cartón, en especial en la masa.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente

- 15 a) Obtención de Direct Yellow 11 (DY 11)

Se dispusieron 1,5 l de agua y se añadieron 1,10 kg de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico (al 83 % en peso, 33,5 moles). A continuación se añadieron en total 278 g de hidróxido de litio sólido (al 56 % en peso) en porciones. Se añadieron 67 g de dietanolamina y se agitó 20 horas a 50-60°C, y después 5 horas a 58°C. Después se añadieron 1,7 litros de agua, y se ajustó un valor de pH de 9,0 con ácido acético glacial. Con 1,85 kg de urea se disolvió el colorante tipo gel, y se ajustó la intensidad de color final con agua. Se obtuvieron 7,26 kg de producto con un contenido en producto sólido de aproximadamente un 12 % en peso.

- 20 b) Obtención de Direct Brown 44 (DB 44)

Etapa 1

25 Se introdujeron 28,12 g de m-fenilendiamina y 8,76 g de ácido clorhídrico al 20 % en peso en 344 ml de agua. Se añadieron 338 g de hielo. Después se introdujeron 15,04 g de nitrito sódico, y se añadieron gota a gota 78,86 g de ácido clorhídrico al 20 % en peso a una temperatura < 3°C en el intervalo de 50 minutos. Después de 10 minutos se añadieron aún 1,73 g de m-fenilendiamina, y se ajustó un valor de pH de 3 con 13 g de hidróxido sódico (al 25 % en peso). Después se agitó 1 hora a 3°C.

Etapa 2

30 A una disolución constituida por 34,6 g de ácido sulfanílico en 273,46 g de agua y 32,4 g de hidróxido sódico (al 25 % en peso) se añadieron 279 g de hielo y 68,9 de nitrito sódico. Se alimentaron 82,76 g de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) a 0-5°C, y se reagió 30 minutos.

35 La etapa 2 se reunió con la etapa 1 a 20°C en el intervalo de 90 minutos. En este caso, el valor de pH se mantuvo en pH 5 con hidróxido sódico (al 25 % en peso). Después de 3 horas a 20°C se ajustó el valor de pH a 7,5 y después se calentó la carga a 55-60°C. Se ajustó el valor de pH a 1 con ácido clorhídrico (al 20 % en peso), se separó el producto sólido mediante filtración por succión, y se lavó con agua. Se obtuvo aproximadamente 300 g de una torta de prensado húmeda de Direct Brown 44, cuyo contenido seco ascendía a un 22 % en peso (contenido en Na: < 0,5 % en la masa seca).

c) Obtención de una formulación líquida de Direct Brown 44 (B1)

40 Se disolvieron 80,33 g de torta de prensado húmeda (correspondientes a 20,0 g de peso seco) con 5,25 g de dietanolamina, 3,44 g de agua amoniacal (al 25 %), 5 g de polietilenglicol (peso molecular medio: 200) y agua para dar 100 g de colorante líquido.

45 A partir de las formulaciones líquidas de Direct Brown indicadas en la tabla 1 (B1-B9, así como los ajustes comparativos V1 y V2), Direct Yellow 11 y Direct Blue 279 obtenidos según el ejemplo a), se obtuvieron las formulaciones líquidas indicadas en la tabla 2 mediante mezclado. Los colorantes aislados se indican en partes en peso de colorante (como producto sólido), referidas a la composición colorante total. Los datos de %, en tanto no se indican lo contrario, son datos de % en peso, y se refieren a la formulación líquida.

La estabilidad al almacenaje de estas formulaciones líquidas de los ejemplos 1 - 16 y los ejemplos comparativos V1 - V3 según la invención se valoró visualmente después de 5 semanas.

# ES 2 390 357 T3

Nota 0 sin sedimentaciones, nota 1: muy poca sedimentación, nota 2: precipitados perceptibles, nota 3: fuertes precipitados.

Tabla 1: formulaciones líquidas de Direktbraun 44

Formulación	NaOH al 50 % [g]	Dietanolamina DEA [g]	Trietanolamina TEA [g]	Etanolamina EA [g]	Agua amoniacal al 25 % [g]	Polietilenglicol PEG 200 [g]	pH
B1		5,25			3,44	5	9,8
B2			7,46		3,44	5	9,1
B3			6,78		1,74	5	8,4
B4				2,78	1,74	5	9,7
B5			7,54		3,44	0	9,1
B6		1,77			3,44	0	9,1
B7			4,19		3,44	0	8,7
B8				3,09	3,44	0	10,0
B9				1,03	3,44	0	9,0
V1	4,04		7,46			5	12,0
V2	2,02		7,46			5	9,5

PEG 200 es un polietilenglicol con un peso molecular medio de 200 g/mol

5

Tabla 2

Ej.	DB44	DB44 P en peso	DY 11 P en peso	D Blue 279 P en peso	Colorante total [%]	EA [%]	DEA [%]	TEA [%]	NH3 [%]	PEG200 [%]	Na [%]	Estabilidad al almacenaje	
												4°C	50°C
1	B1	58,8	41,2	0,0	16,0	-	3,13	-	0,43	2,50	0,10	1	1
2	B2	74,4	25,6	0,0	17,4	-	0,33	4,97	0,58	3,35	0,11	1	1
3	B2	64,9	22,4	12,8	18,4	-	0,31	4,62	0,54	3,10	0,14	1	1
4	B3	50,9	35,6	13,4	17,0	-	0,46	3,14	0,20	2,31	0,11	1	1
5	B3	64,9	22,4	12,8	18,4	-	0,31	4,21	0,27	3,10	0,14	1	1
6	B4	58,8	41,2	0,0	16,0	1,39	0,50	-	0,2	2,50	0,10	1	1
7	B4	64,9	22,4	12,8	18,4	1,86	0,31	-	0,27	2,31	0,14	1	1
8	B5	35,4	50,4	14,2	15,64	-	0,62	2,30	0,26	0,00	0,13	1	1
9	B5	64,9	22,4	12,8	18,4	-	0,31	4,67	0,53	0,00	0,10	1	1
10	B6	58,8	41,2	0,0	16,0	-	1,39	-	0,43	0,00	0,10	1	1
11	B6	35,4	50,4	14,2	15,64	-	1,16	-	0,26	0,00	0,13	1	1
12	B7	74,4	25,6	0,0	17,4	-	0,33	2,80	0,58	0,00	0,11	1	1
13	B7	50,9	35,6	13,4	17,0	-	0,50	1,94	0,40	0,00	0,11	1	1

ES 2 390 357 T3

14	B8	58,8	41,2	0,0	16,0	1,54	0,50	-	0,43	0,00	0,10	1	1
15	B8	50,9	35,6	13,4	17,0	1,42	0,47	-	0,40	0,00	0,11	1	1
16	B9	58,8	41,2	0,0	16,0	0,52	0,50	-	0,43	0,00	0,10	1	1
17	B9	35,4	50,4	14,2	15,64	0,34	0,67	-	0,26	0,00	0,13	1	1
VV1	V1	58,8	41,2	0,0	16,0	-	0,50	3,73	-	2,50	0,58	2	3
VV2	V1	50,9	35,6	13,4	17,0	-	0,50	3,45	-	2,31	0,54	3	3
VV3	V2	74,4	25,6	0,00	18,4	-	0,33	5,0	-	3,35	0,79	2	2

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Formulación líquida acuosa, que contiene  
 un 5 a un 30 % en peso de una composición colorante que comprende  
 un 25 a un 85 % en peso de Direct Brown 44,  
 5 un 15 a un 75 % en peso de Direct Yellow 11 y/o de un colorante accesible mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11,  
 un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos, y un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos, referido respectivamente a la composición colorante,  
 10 un 0,5 a un 15 % en peso de una o varias alquilaminas, cuyos restos alquilo, uno, dos o tres, pueden estar substituidos respectivamente por uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino, y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en función éter,  
 referido al peso total de la formulación acuosa, no sobrepasando el contenido en Na de la formulación líquida un 0,3 % en peso.
- 2.- Formulación líquida acuosa según la reivindicación 1, cuya composición colorante está constituida por  
 15 un 25 a un 85 % en peso de Direct Brown 44,  
 un 15 a un 75 % en peso de Direct Yellow 11,  
 un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, y  
 un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos,  
 referido respectivamente a la composición colorante.
- 20 3.- Formulación líquida acuosa según la reivindicación 1 o 2, cuya composición colorante está constituida por  
 un 30 a un 80 % en peso de Direct Brown 44,  
 un 20 a un 70 % en peso de Direct Yellow 11,  
 un 0 a un 15 % en peso de uno o varios colorantes directos azules, y  
 un 0 a un 10 % en peso de uno o varios colorantes directos rojos,  
 25 referido respectivamente a la composición colorante.
- 4.- Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose la alquilamina a partir del grupo que comprende etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, monometiletanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol y aminoetiletanolamina.
- 30 5.- Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, ascendiendo la cantidad de alquilamina a un 0,5 hasta un 10 % en peso, referido al peso total de la formulación líquida.
- 6.- Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el contenido en Na de la formulación líquida  $\leq 0,25$  % en peso.
- 7.- Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende  
 un 15 a un 30 % en peso de composición colorante,  
 35 un 0,5 a un 8 % en peso de mono-, di- y/o trietanolamina.
- 8.- Empleo de la formulación líquida acuosa según las reivindicaciones 1 a 7 para el teñido de papel y cartón.