

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 797**

51 Int. Cl.:
C09B 67/36 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
D21H 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08759825 .6**
96 Fecha de presentación: **21.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2152813**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Formulación líquida estable**

30 Prioridad:
23.05.2007 EP 07108745

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
HASEMANN, LUDWIG

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 391 797 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

Formulación líquida estable

5 La presente invención se refiere a disoluciones acuosas de colorante estables al almacenaje, concentradas, especialmente disoluciones acuosas de colorante estables al almacenaje, concentradas, que comprenden un colorante monoazoico aniónico. La invención se refiere además al uso de las disoluciones de colorante concentradas, de la presente invención, si es apropiado después de dilución con agua, especialmente para teñir e imprimir papel, incluyendo cartulina y cartoncillo. La invención se refiere asimismo a la producción de tintas para impresión, especialmente tintas para impresión de chorro de tinta, por el uso de las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención.

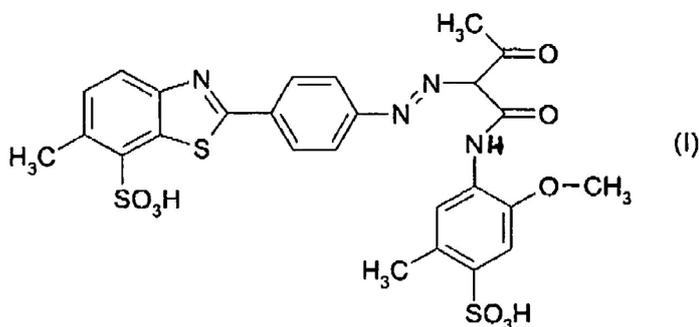
15 El teñido y la impresión industriales se realizan habitualmente en un medio acuoso. Así los colorantes pulverulentos se tienen que disolver primero, normalmente en agua caliente o fría, para poder usarlos para impresión y teñido.

Se han desarrollado sistemas de medición en los últimos años para controlar la adición de colorante por pesada o de manera volumétrica y con frecuencia requieren disoluciones de colorante estables en vez de polvos y gránulos.

20 Tales disoluciones de colorante también presentan la ventaja de que no se espolvorean y no requieren operaciones costosas de disolución.

25 Tales disoluciones deberían poseer una cierta estabilidad, a fin de que no precipiten durante el transporte o el almacenaje. Típicamente, deberían ser estables durante un periodo prolongado entre cero y cinco grados Celsius, pero también a alrededor de 50°C. De manera similar, las disoluciones congeladas serán estables después de la descongelación y no deberían presentar ningún problema de estabilidad durante el bombeo. Las disoluciones que contienen precipitados pueden causar rupturas moleculares en sistemas de bombeo o de medición y conducir a bloqueos inaceptables de la máquina y una costosa limpieza y mantenimiento.

30 La presente invención de acuerdo con esto, proporciona disoluciones acuosas concentradas de un colorante disazoico aniónico, que comprende sales y o el ácido libre del colorante aniónico de la fórmula:



y 2-(2-butoxi)etanol.

35 Se conoce el colorante de la fórmula (I) (C. I. Amarillo Directo 157; C. I. Número de Constitución C.I. 13965; CASO Número de Registro 72705-26-1).

40 Las disoluciones según la presente invención comprenden 5 a 40 por ciento en peso (% en peso) del colorante de la fórmula (I), en particular 5% a 20% en peso, lo más preferiblemente 10% a 12% en peso del colorante de la fórmula (I).

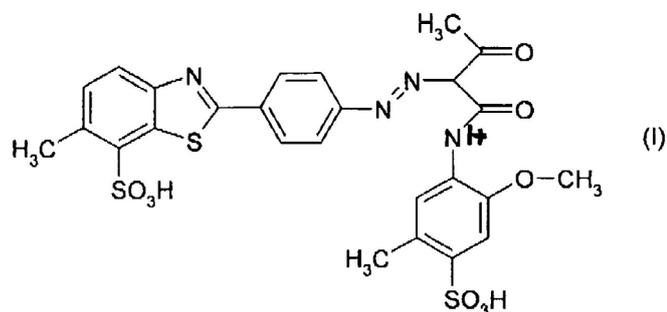
Las disoluciones según la presente invención pueden comprender además componentes tales como por ejemplo solubilizantes y/o biocidas orgánicos solubles en agua.

45 Son solubilizantes orgánicos solubles en agua adecuados, por ejemplo urea, formamida, dimetilformamida, alcoholes polihídricos miscibles en agua tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, alcanolaminas tales como etanolamina, trietanolamina. El solubilizante orgánico soluble en agua preferido es urea.

50 Se describen disoluciones acuosas concentradas de C.I. Amarillo Directo 157 en la patente japonesa JP -A- 2002 212 475 y la patente de EE.UU. A- 4 254 026; la patente europea EP -A- 0 565 286 propone 2 (2-butoxi)etanol como un aditivo en tintas acuosas que comprenden colorantes aniónicos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere en un aspecto adicional a disoluciones acuosas concentradas de un

colorante monoazoico aniónico, que comprende sales y o el ácido libre del colorante aniónico de la fórmula:



5 y 2-(2-butoxietoxi)etanol y solubilizantes orgánicos solubles en agua.

Los solubilizantes orgánicos solubles en agua adecuados, si se añaden, se añaden en una cantidad de 1% a 6% en peso, preferiblemente 1% a 4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2% a 4% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 2% a 3% en peso del solubilizante orgánico soluble en agua adecuado.

10 Si se añaden los solubilizantes orgánicos solubles en agua adecuados, preferidos, que es la urea, la urea se añade en una cantidad de 1% a 6% en peso, preferiblemente 1% a 4% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2% a 4% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 2% a 3% en peso de la urea.

15 Cualquier biocida es adecuado. Pero se da preferencia a usar biocidas con la aprobación de la FDA y/o BGVV. Se puede usar cualquier biocida capaz de controlar el crecimiento de las bacterias Gram-positivas o Gram-negativas, levaduras u hongos, en las disoluciones de la presente invención. Son biocidas adecuados por ejemplo derivados de tiazol-3-ona, por ejemplo derivados alquílicos o clorados de tiazol-3-ona o mezclas de los mismos. Típicamente, los biocidas se usan en una cantidad de 15 partes en peso por millón de partes de la composición (ppm) hasta 1.000 ppm; se da preferencia particular a 50 ppm a 500 ppm (partes en peso por composición preproducida).

20 Las disoluciones concentradas de la presente invención se producen generalmente por agitación del colorante ácido libre de la fórmula (I) con una mezcla de agua y 2-(2-butoxietoxi)etanol hasta que se forma una disolución homogénea.

25 Para preparar la disolución de colorante según la presente invención, el colorante de la fórmula (I) se disuelve preferiblemente en agua desmineralizada para proporcionar una disolución y se diafiltra por filtración de membrana a temperaturas de 20-50°C, preferiblemente entre 30 y 45°C y presiones de 1-4 MPa (10-40 bar), más preferiblemente 2-3 MPa (20-30 bar) y después se concentran a un peso. La disolución concentrada de colorante se mezcla con 2-(2-butoxietoxi)etanol y opcionalmente con un solubilizante orgánico soluble en agua y si se desea con biocida y se diluye a la concentración deseada con agua desmineralizada y se agita hasta que se hace homogénea. La disolución obtenida es estable en el almacenaje porque ni espesa ni se separa en las siguientes condiciones: 14 días a 0-5°C, 25°C y 50°C.

35 Las disoluciones estables de la presente invención comprenden preferiblemente no menos de 1% en peso y no más de 8% en peso de 2-(2-butoxietoxi)etanol. Las disoluciones estables de la presente invención comprenden no menos de 2% en peso y no más de 5% en peso de 2-(2-butoxietoxi)etanol; en particular las disoluciones de colorante según la presente invención comprenden 3 a 5% en peso de 2-(2-butoxi-etoxi)etanol.

40 Las disoluciones comprenden preferiblemente generalmente:

10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),

1-8% en peso de 2-(2-butoxietoxi)etanol y

45 8-89% en peso de agua.

Cuando las disoluciones de la presente invención comprenden adicionalmente solubilizante, la composición de las disoluciones según la presente invención será generalmente preferiblemente:

50 10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),

1-8% en peso de 2-(2-butoxietoxi)etanol,

- 1-6% en peso de un solubilizante orgánico soluble en agua y
74-88% en peso de agua.
- 5 Las disoluciones de la presente invención comprenden preferiblemente:
10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),
2-5% en peso de 2-(2-butoxi)etanol,
10 1-4% en peso de un solubilizante orgánico soluble en agua y
79-87% en peso de agua.
- 15 Más disoluciones preferidas de la presente invención comprenden:
10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),
2-5% en peso de (2-(2-butoxi)etanol,
20 2-3% en peso de un solubilizante orgánico soluble en agua y
80-86% en peso de agua.
- 25 Cuando las disoluciones de la presente invención comprenden adicionalmente el solubilizante preferido, la
composición de las disoluciones según la presente invención será preferiblemente generalmente:
10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),
30 1-8% en peso de (2-(2-butoxi)etanol,
1-6% en peso de urea y
74-88% en peso de agua.
- 35 Las disoluciones de la presente invención comprenden preferiblemente:
10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),
40 2-5% en peso de 2-(2-butoxi)etanol,
1-4% en peso de urea y
79-87% en peso de agua.
- 45 Disoluciones más preferidas de la presente invención comprenden:
10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre),
50 2-5% en peso de (2-(2-butoxi)etanol,
2-3% en peso de urea y
80-86% en peso de agua.
- 55 Las disoluciones concentradas de la presente invención son notables especialmente para una estabilidad en el
almacenaje excelente y para una baja viscosidad a temperatura ambiente y temperaturas por debajo de temperatura
ambiente, por ejemplo a 0-5°C. Más en particular, las disoluciones concentradas de la presente invención son
60 estables incluso cuando se mantienen congeladas a -20°C durante 2 días y después de descongelación
permanecen estables a 0-5°C o incluso a 25°C y a 50°C durante 14 días sin signos de precipitación. La viscosidad
de las disoluciones concentradas según la presente invención sólo aumenta de manera despreciable, como mucho,
cuando se deja enfriar justo por debajo de la congelación, a fin de que se pueda medir fácilmente a bajas
temperaturas así como a temperaturas normales.
- 65 Las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención se usan, si es apropiado después de dilución

con agua, para teñir y/o imprimir sustratos que contienen hidroxilo. Más en particular, las disoluciones de la presente invención se usan para teñir papel, incluyendo cartulina y cartoncillo, pudiéndose teñir estos materiales en la pulpa, por recubrimiento o por inmersión por ejemplo. Además, tal formulación líquida también se puede usar para un procedimiento de teñido continuo o discontinuo para materiales textiles, especialmente celulosa.

La invención también comprende sustratos que contienen hidroxilo que se han teñido y/o impreso con las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención, si es apropiado después de dilución (adicional) con agua. Más en particular, la invención también comprende papel, incluyendo cartulina y cartoncillo, teñido y/o impreso con las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención. Además, tal formulación líquida también se puede usar para un procedimiento de teñido continuo o discontinuo para materiales textiles, especialmente celulosa.

Además, las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención son útiles como colorantes en tintas de chorro de tinta acuosas y no acuosas y también en tintas termofusibles.

Las tintas de chorro de tinta comprenden en general un total de 0,5 a 15% en peso y preferiblemente 1,5% a 8% en peso (considerado seco, es decir considerado de vuelta al contenido de colorante puro) de una o más de las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención.

Las tintas de microemulsión se basan en disolventes orgánicos y agua con o sin una sustancia hidrófoba adicional (mediador de interfase). Las tintas de microemulsión comprenden en general de 0,5% a 15% en peso, preferiblemente de 1,5% a 8% en peso de una o más de las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención, 5% a 99% en peso de agua y 0,5% a 94,5% en peso de disolvente orgánico y/o compuesto hidrofóbico.

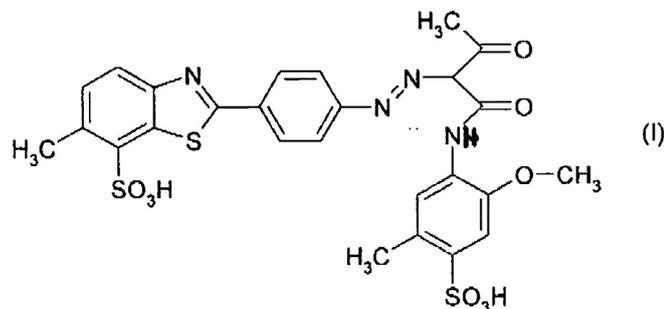
Tintas de chorro de tinta en suspensión en el disolvente comprenden preferiblemente 0,5% a 15% en peso de una o más de las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención, 85% a 99,5% en peso de disolvente orgánico y/o compuestos hidrofóbicos.

Las tintas termofusibles se basan normalmente en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas que son sólidas a temperatura ambiente y se licúan con el calentamiento, siendo el intervalo de fusión preferido entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C. Las tintas de chorro de tinta termofusibles consisten esencialmente, por ejemplo, en de 20% a 90% en peso de cera y 1% a 10% en peso de una o más de las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención. Pueden incluir además 0% a 20% en peso de un polímero adicional (como un disolvente de colorante), 0% a 5% en peso de auxiliar de dispersión, 0% a 20% en peso de modificador de la viscosidad, 0% a 20% en peso de plastificante, 0% a 10% en peso de agente de pegajosidad, 0% a 10% en peso de estabilizante de transparencia (evita la cristalización de ceras por ejemplo) y también 0% a 2% en peso de antioxidante. Las disoluciones concentradas de colorante de la presente invención son útiles además como colorantes para filtros de color, no sólo para aditivo sino también para producción de color substractivo y también como colorantes para tintas electrónicas ("tintas-e") o papel electrónico ("papel-e").

Los ejemplos que siguen ilustran la invención. Todos los datos en % en la descripción y en los ejemplos se tienen que entender como % en peso (= % p/p), a menos que se indique de otro modo. Para el ensayo de estabilidad al almacenaje, las disoluciones preparadas se dividen en tres porciones de igual tamaño y cada una de las tres porciones se somete a uno de los tres ensayos diferentes: Ensayo 1: 14 días a 0-5°C, Ensayo 2: 14 días a 25°C y Ensayo 3: 14 días a 50°C.

Ejemplo 1:

660 g del colorante de la fórmula (I):



se disuelven en 4.200 ml de agua desmineralizada para proporcionar una disolución de 4.500 ml (4.860 g) y se diafiltró por filtración de membrana a temperaturas de 40°C y una presión de 2 MPa (20 bar) y después se concentró a un peso de 4.125 g (3.750 ml).

Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 20 g de 2-(2-butoxi)etanol (4% p/p) y 10 g de urea (2% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

5 La disolución obtenida es estable en el almacenaje porque ni espesa ni se separa en las siguientes condiciones: 14 días a 0-5°C, 25°C y 50°C.

Ejemplo 2:

10 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 20 g de 2-(2-butoxi)etanol (4% p/p) y 15 g de urea (3% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

15 La disolución obtenida es estable en el almacenaje porque ni espesa ni se separa en las siguientes condiciones: 14 días a 0-5°C, 25°C y 50°C.

Ejemplo 3:

20 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 20 g de 2-(2-butoxi)etanol (4% p/p) y 20 g de urea (4% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

25 La disolución obtenida es estable en el almacenaje porque ni espesa ni se separa en las siguientes condiciones: 14 días a 0-5°C, 25°C y 50°C.

Ejemplo comparativo 1:

30 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 15 g de 2-(2-butoxi)etanol (3% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 15 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

35 La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de unos días en el ensayo a 0-5°C.

Ejemplo comparativo 2:

40 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 25 g de 2-(2-butoxi)etanol (5% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

45 La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de unos días en el ensayo a 0-5°C.

Ejemplo comparativo 3:

50 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 50 g de 2-(2-butoxi)etanol (10% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

55 La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de unos días en el ensayo a 0-5°C.

Ejemplo comparativo 4:

60 Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 25 g de urea (5% p/p) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

65

La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de una semana en el ensayo a 0-5°C.

Ejemplo comparativo 5:

Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 20 g de 2-(2-butoxietoxi)-etanol (4% p/p) y 10 g de Jeffamin T 403 (2% p/p) (Jeffamin T 403 es una marca registrada de Huntsman Corp. (CASO N°: 9423-51-3)) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de aproximadamente una semana en todos los ensayos.

Ejemplo comparativo 6:

Se mezclaron después 423 g de disolución concentrada de colorante con 15 g de 2-(2-butoxietoxi)-etanol (3% p/p) y 15 g de Jeffamin T 403 (3% p/p) (Jeffamin T 403 es una marca registrada de Huntsman Corp. (CASO N°: 9423-51-3)) y 0,75 g de biocida (0,15%) (Proxel GXL TM; Proxel es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-ona (CASO N°: 2634-33-5)) y se diluyó a 500 g con agua desmineralizada y se agitó hasta que fue homogénea.

La disolución obtenida no es estable en el almacenaje porque se separa después de aproximadamente una semana en todos los ensayos.

Los ensayos con el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se repitieron sin biocida. No se encontraron diferencias.

Prescripción de tinte A

Se baten 70 partes de celulosa del sulfito de madera de pino blanqueada de manera química y 30 partes de celulosa del sulfito de madera de abedul blanqueada de manera química en 2.000 partes de agua en un hollander. Se añaden 1,5 partes de la preparación líquida de colorante del Ejemplo 1 al producto. El papel se fabrica de la misma después de un tiempo de mezcla de 20 minutos. El papel absorbente obtenido de esta manera tiene un color amarillento.

Prescripción de tinte B

Se añaden 1,5 partes de la preparación líquida de colorante del Ejemplo 1 a 100 partes de celulosa del sulfito blanqueada de manera química batida con 2.000 partes de agua en un hollander. Después de mezclar durante 15 minutos, se realiza encolado habitual usando cola de resina y sulfato de aluminio. El papel fabricado de este material presenta un color amarillento en cada caso.

Prescripción de tinte C

Se pasa una banda absorbente de papel no encolado a 40-50°C por una disolución acuosa de colorante que consiste en 95 partes de agua y 5 partes de la disolución de colorante inventiva del Ejemplo 1.

Se estruja la disolución de colorante en exceso mediante dos rodillos. La banda de papel seca presenta un color amarillento en cada caso.

Prescripción de tinte D

Se midieron 5 partes de la preparación de colorante del Ejemplo 1 en 4.000 partes de agua ablandada a temperatura ambiente. Se introdujeron 100 partes de tela de algodón de tejido prehumedecida en el baño, seguido por calentamiento para ebullición durante 30 minutos. Se mantuvo el baño en ebullición durante una hora durante la cual se produjo agua evaporada ocasionalmente. El tinte se retira después del licor, se enjuaga con agua y se seca. El tinte obtenido presenta un color amarillento.

Prescripción de tinte E

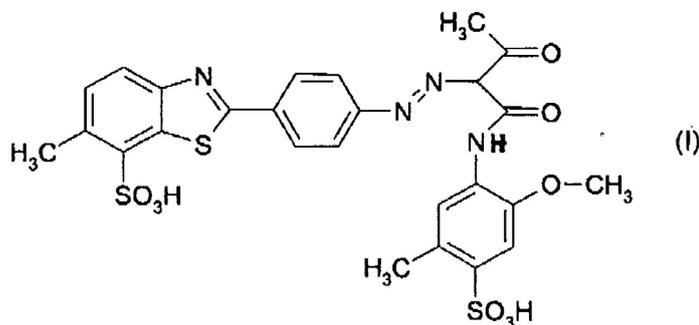
Se introducen en bidones 100 partes de cuero flor curtido al cromo recién curtido y neutralizado, durante 30 minutos, en un flotador de 250 partes de agua a 55°C y 0,5 partes de la preparación de colorante hecha según el Ejemplo 1 y se tratan durante unos 30 minutos adicionales en el mismo baño con 2 partes de un licor craso aniónico basado en aceite de pescado sulfonado. Los cueros se secan y se acaban de manera convencional. El cuero obtenido presenta

un color amarillento.

Los cueros curtidos con agentes vegetales, de baja afinidad, adicionales, se pueden teñir asimismo según métodos conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Disoluciones acuosas concentradas que comprenden sales y o el ácido libre del colorante aniónico de la fórmula:



- 5 y 2-(2-butoxietoxi)etanol y un solubilizante orgánico soluble en agua, **caracterizadas** porque el solubilizante orgánico soluble en agua es urea.
- 10 2. Disoluciones acuosas concentradas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque comprenden 5% a 40% en peso del colorante de la fórmula I.
3. Disoluciones acuosas concentradas según la reivindicación 3, **caracterizadas** porque comprenden:
- 15 10-12% en peso del colorante aniónico (considerado como ácido libre) de la fórmula (I),
- 1-8% en peso de 2-(2-butoxietoxi)etanol,
- 1-6% en peso de un solubilizante orgánico soluble en agua y
- 20 74-88% en peso de agua.
4. Tintas de chorro de tinta **caracterizadas** porque comprenden disoluciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 25 5. Uso de disoluciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para teñido y/o impresión de sustratos que contienen hidroxilo y para producir tintas de chorro de tinta.
- 30 6. Sustratos que contienen hidroxilo **caracterizados** porque se han teñido o impreso con disoluciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
7. Sustratos que contienen hidroxilo según la reivindicación 6, **caracterizados** porque los sustratos que contienen hidroxilo son papel.