

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 270**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2014.01)

**C09B 35/60** (2006.01)

**C09B 44/08** (2006.01)

**C09B 45/32** (2006.01)

**C09B 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2006 E 06708268 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 1863885**

54 Título: **Solución concentrada de colorante**

30 Prioridad:

**18.02.2005 EP 05101243**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**06.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEDRAZZI, REINHARD**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 528 270 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

Solución concentrada de colorante

5 La presente invención se refiere a una solución acuosa concentrada de colorante líquido, de color estable, estable durante el almacenamiento y más particularmente a una solución acuosa concentrada de colorante estable durante el almacenamiento sin ningún contenido de solubilizante. La invención se refiere además a la utilización de la solución concentrada de colorante de la presente invención, si es del caso después de la dilución con agua, especialmente para la coloración e impresión de papel, incluyendo cartón y cartulina.

10 La coloración y la impresión industrial se llevan a cabo típicamente en un medio acuoso. Por lo tanto se deben disolver primero los colorantes en polvo principalmente en agua tibia o caliente para poder ser utilizados en impresión y coloración.

Los sistemas de dosificación desarrollados para este propósito utilizan métodos volumétricos o de pesaje para controlar la adición dosificada de colorantes y requieren de soluciones de colorante estables en lugar de polvos y gránulos.

15 Tales soluciones colorantes tienen la ventaja de que se pueden dosificar fácilmente, no producen polvo y no requieren de costosas operaciones de disolución.

20 Las soluciones deben poseer una estabilidad óptima, de modo que no se precipiten durante el transporte o el almacenamiento. Típicamente, deben ser estables durante un período prolongado entre cero (0) y cinco (5) grados Celsius °C), pero también alrededor de los 50°C. Del mismo modo, las soluciones congeladas deben permanecer estables después de ser vertidas y no deben presentar ningún problema de estabilidad durante el bombeo. Los precipitados pueden causar interrupciones en los sistemas de bombeo o de dosificación y conducir a paradas inaceptables de la máquina y limpieza y mantenimiento costosos.

25 El documento JP 06-306304 se refiere a una solución acuosa de un colorante soluble en agua que se purifica con una membrana de ósmosis inversa elaborada con polibencimidazolona que tiene una tasa de rechazo por la membrana del 66% o inferior y, posteriormente se añade a la solución un auxiliar de disolución del colorante. Este auxiliar de disolución del colorante consiste esencialmente de una solución de urea fundida de 80 g agitada en un litro de agua destilada que comprende 50 g de etanol.

El documento GB1438118 se refiere a dispersiones acuosas de colorantes azoicos libres de grupos de solubilización en agua que se preparan por acoplamiento, en presencia de un agente dispersante aniónico en una cantidad de 20 a 500% del peso teórico del colorante.

30 El documento EP0224910 se refiere a un proceso para preparar una composición de tinta de base acuosa para uso en impresoras de chorro de tinta en donde la solubilidad de los colorantes ácidos aumenta en el medio ácido sobre aquella que puede ser obtenida, debido a la presencia del compuesto de alcanol amonio o el compuesto de amida catiónica.

35 El documento EP0021619 se refiere a un método de elaboración de una solución acuosa concentrada de un colorante que contiene uno o más grupos de ácido sulfónico que comprende poner en contacto íntimo una primera fase acuosa que comprende una solución ácida del colorante con una fase orgánica que comprende una solución, en un solvente orgánico inerte inmisible en agua, de una amina que tiene una mayor afinidad por el disolvente que por el agua, extrayendo de este modo el colorante aniónico de la fase acuosa a la fase orgánica formando una solución de la sal de amina del colorante en el disolvente orgánico, y poner en contacto íntimo la fase orgánica con una segunda fase acuosa que comprende una solución acuosa de una base que tiene una mayor afinidad por el agua que por el disolvente orgánico y tiene un pH superior que la primera fase acuosa, extrayendo de este modo el colorante aniónico de la fase orgánica en la segunda fase acuosa para formar una solución acuosa concentrada de la sal del colorante y la base.

45 Un problema de las soluciones acuosas colorantes conocidas es el de las grandes cantidades añadidas de solubilizantes, que conducen a un alto contenido de carbono en la tintorería o los efluentes de las fábricas de papel. Esto conduce a efluentes con un alto contenido de carbono orgánico total (COT) y de demanda química de oxígeno (DQO), y por lo tanto se traduce en altos costos de tratamiento del agua. En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar una solución acuosa concentrada de colorante para cuya preparación el colorante no tiene que ser aislado y secado (altos costos de energía!) y que incluye pocos o ningún solubilizante.

50 Ahora se ha encontrado que se almacena en forma estable una solución acuosa concentrada de colorante sin adición de solubilizadores cuando no se aísla el colorante (proceso de disolución), sino que se somete a ultrafiltración (nanofiltración) para concentrarla y liberarla de iones cloruro superfluos y la desalinización y

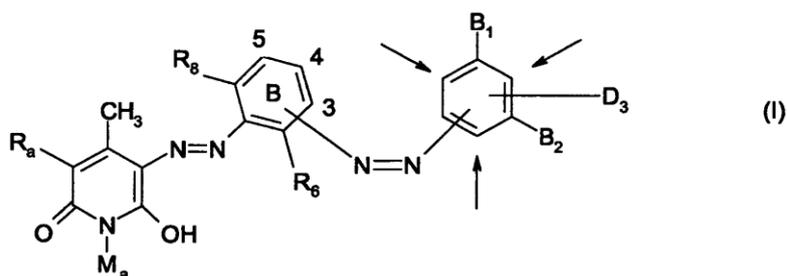
concentración se realiza a temperaturas moderadas, el pH de la solución resultante se ajusta hasta un valor de alrededor de pH = 3. Las soluciones colorantes líquidas así obtenidas no sólo son estables durante el almacenamiento, sino también de color estable, es decir, el color no cambia durante el almacenamiento. Alternativamente, con resultados similares, se puede redissolver el colorante granulado o en polvo en lugar de usar un proceso de disolución, y luego someter a ultrafiltración (nanofiltración) para concentrarla y liberarla de iones cloruro superfluos.

5

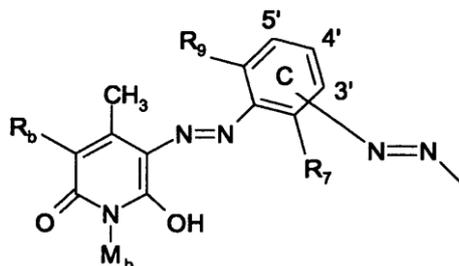
Las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de la presente invención comprenden uno o más colorantes que pueden formar cationes, un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico y agua y tienen a lo sumo una fracción de ion cloruro equimolar con base en el colorante presente en la solución, en donde las soluciones de colorante contienen de 10 a 40% en peso del colorante, de 0,5% a 25% en peso del ácido orgánico.

10

Las soluciones preferidas de colorante líquido acuoso concentrado de la presente invención comprenden (i) uno o más colorantes que pueden formar cationes de la fórmula (I):



donde B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son independientemente -OH y NH<sub>2</sub> y D<sub>3</sub> = H o un radical de la fórmula



15

y

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> o R<sub>9</sub> son independientemente H o -SO<sub>3</sub>H y

M<sub>a</sub> o M<sub>b</sub> independientemente tienen los significados de M<sub>1</sub> a M<sub>10</sub>, donde

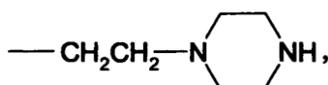
M<sub>1</sub> es H,

20

M<sub>2</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

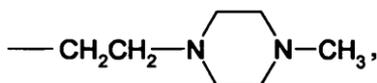
M<sub>3</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

M<sub>4</sub> es

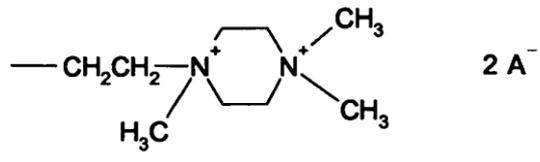


M<sub>5</sub> es

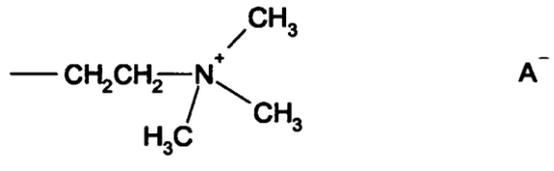
25



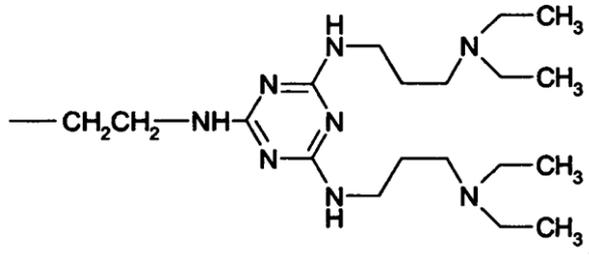
M<sub>6</sub> es



M<sub>7</sub> es

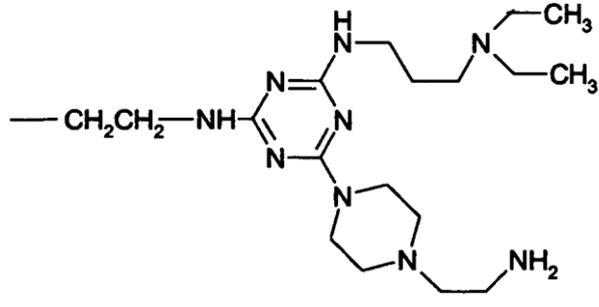


M<sub>8</sub> es



5

M<sub>9</sub> es



M<sub>10</sub> es  $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

y

10 R<sub>a</sub> o R<sub>b</sub> tienen independientemente los significados de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub>

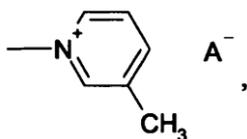
R<sub>1</sub> es H,

R<sub>2</sub> es



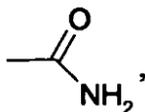
15

R<sub>3</sub> es



R<sub>4</sub> es CN,

R<sub>5</sub> es



- 5 donde A<sup>-</sup> es un anión no coloreado que es el anión de un ácido orgánico y/o el anión de un ácido inorgánico y
- (ii) un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico y
- (iii) agua y
- (iv) que tiene a lo sumo una fracción de ion cloruro equimolar con base en el colorante presente en la solución, en donde las soluciones de colorante contienen de 10 hasta 40% en peso de colorante, de 0,5% hasta 25% en peso del
- 10 ácido orgánico.

Los colorantes de la fórmula (I) son ya conocidos y se pueden preparar como se describe en el documento DE3715066.

- 15 Las soluciones de alta concentración estables durante el almacenamiento de la presente de la invención de colorantes de la fórmula (I) tienen un contenido de colorante de fórmula (I) en el intervalo de 10% hasta 40% en peso de colorante y más preferiblemente un contenido de colorante en el intervalo de 20% hasta 40% en peso de colorante.

- 20 Las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de la presente invención tienen preferiblemente un contenido de cloruro de no más de equimolar con base en el colorante presente en la solución, estando preferiblemente el contenido de cloruro en el intervalo de 0,5 a 1 mol de equivalentes con base en el colorante presente en la solución y más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1 mol de equivalentes con base en el colorante presente en la solución.

- 25 Las soluciones colorantes preferidas de la presente invención son ácidas y preferiblemente tienen un pH de 3 más/ menos una unidad de pH. Se da preferencia muy particular, a las soluciones colorantes que tienen un pH de 3 más/ menos la mitad de una unidad de pH, siendo el pH de la solución obtenida preferiblemente ajustada a un valor en el intervalo de pH 2,9 a pH 3,1.

Las soluciones colorantes de alta concentración estables durante el almacenamiento de la presente invención de la fórmula (I) también pueden comprender una pluralidad de colorantes cuyas fórmulas están incluidas dentro de la fórmula (I).

- 30 Los ácidos orgánicos preferidos son los ácidos de la fórmula A(-COOH)<sub>n</sub> donde A es alcanilo C<sub>1-12</sub> o alquenilo C<sub>1-12</sub> que puede cada uno estar interrumpidos por átomos de nitrógeno y/o átomos de oxígeno y que pueden estar cada uno sustituidos adicionalmente por hidroxilo o NR'R'' (en donde R' y R'' son independientemente alcanilo C<sub>1-6</sub> o alquenilo C<sub>1-6</sub> o hidroxialcanilo C<sub>1-6</sub> o hidroxialquenilo C<sub>1-6</sub>, o fenilo no sustituido o hidroxilo o sulfoalcanilo C<sub>1-18</sub> o fenilo sustituido con alquenilo C<sub>1-18</sub>) y con n como un número natural de 1, 2 o 3. n es preferiblemente = 1 o 2 y más preferiblemente = 1.

- 35 Se da preferencia particular al ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido benzoico, ácido succínico. El ácido acético es el ácido orgánico más preferido.

- 40 Los ácidos inorgánicos preferidos son los ácidos minerales y los oxoácidos inorgánicos. Se da particular preferencia a los ácidos halohídricos (se prefiere especialmente al ácido clorhídrico), ácidos oxigenados de los halógenos (F, Cl, Br, I), ácidos oxigenados de azufre (pero en particular el ácido sulfúrico) y los ácidos oxigenados del grupo 15 de la tabla periódica (de acuerdo con la recomendación de la IUPAC 1985) (pero, en particular, aquellos derivados de los elementos nitrógeno y fósforo), pero en particular ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido clórico, ácido fosfórico y

ácido nítrico, y se prefiere muy particularmente ácido fosfórico.

Estos ácidos estarán presentes en un estado parcialmente desprotonado (disociado), como sería de esperar a partir de su valor de pK y del valor de pH de la solución colorante.

5 Los ejemplos de aniones no coloreados preferidos son cloruros, bromuros, sulfatos, bisulfatos, metosulfatos, aminosulfonatos, percloratos, bencenosulfonatos, oxalatos, malonatos, maleatos, acetatos, propionatos, lactatos, succinatos, tartratos, malatos, metanosulfonatos y benzoatos. Pero también aniones complejos, tales como por ejemplo las sales dobles de cloruro de cinc y aniones de ácido bórico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido diglicólico y ácido adípico o productos de adición de ácido ortobórico con polialcoholes que tienen al menos un grupo diol cis.

10 Estos aniones pueden por supuesto ser también intercambiados, por ejemplo por medio de intercambiadores iónicos o reacciones habituales de precipitación. Los iones también pueden ser intercambiados por diafiltración o ultrafiltración. Los haluros cloruro y bromuro son aniones particularmente preferidos y el más preferido es el cloruro.

En principio, las sales de los ácidos orgánicos y/o inorgánicos añadidos pueden igualmente realizar la función de anión. En una realización particularmente preferida, los aniones son cloruros y el ácido añadido es el ácido fosfórico.

15 La invención también proporciona un proceso para la producción de las soluciones líquidas acuosas concentradas de colorante estables durante el almacenamiento de color estable, caracterizado porque se filtra a través de membrana una solución o suspensión acuosa de al menos un colorante catiónico sin purificar, utilizando una membrana semipermeable, mediante la aplicación de una presión para remover sales y subproductos de síntesis que tienen pesos moleculares por debajo de 500 y un poco de agua. Este proceso se lleva a cabo hasta que la fracción de iones cloruro es a lo sumo equimolar con respecto al colorante.

20 En una realización preferida, se reemplaza en forma continua o intermitente el permeado o se complementa mediante una solución de agua o regulador de modo que el volumen del lote cambia sólo mínimamente, si acaso. En otras palabras, la concentración de colorante se mantiene constante o sustancialmente constante. La concentración de colorante del permeado no cambia en más del 20% en una realización preferida, en no más del 10% en los procesos particularmente preferidos y en no más del 5% en procesos muy particularmente preferidos.

25 Después de esta diafiltración o ultrafiltración, se lleva la solución de colorante hasta la concentración deseada mediante concentración.

Las membranas utilizadas en el proceso de la presente invención son membranas TFM<sup>MR</sup>, por ejemplo las membranas G10, G20, G50 o DL5 de GE Osmonics Desal (GE Osmonics Inc., 5951 Clearwater Drive, Minnetonka, Minnesota 55343, Estados Unidos), de las cuales se prefiere particularmente la membrana DL5.

30 En una versión más preferida, se intercambian los contraiones del colorante catiónico, o se añaden más aniones, antes de la diafiltración. Los aniones recién añadidos significan que los aniones originales son fácilmente extraíble a través de ultrafiltración o diafiltración. Los contraiones de las funciones catiónicas se intercambian por haluros en una realización particularmente preferida y por cloruro en una forma de realización muy particularmente preferida.

35 La presente invención proporciona además un proceso para la producción de soluciones acuosas concentradas de colorantes líquidos estables durante el almacenamiento de color estable de colorantes catiónicos por ultrafiltración de la solución o suspensión acuosa del colorante sin purificar.

La presente invención proporciona además soluciones acuosas concentradas de colorantes líquidos estables durante el almacenamiento que pueden ser obtenidas por el proceso de esta invención.

40 La ultrafiltración o diafiltración de la solución de la reacción, que se obtiene según los ejemplos del documento DE3715066, aunque el colorante no está aislado, se puede utilizar para volver la solución de reacción libre de otras adiciones indeseables. Libre de adiciones indeseable se entiende que significa en particular que, después de la ultrafiltración o diafiltración, las soluciones comprenden menos de uno % en peso y preferiblemente menos de 0,5% en peso de otros materiales. Otros materiales indeseables son en particular sales y electrolitos que, habiendo sido utilizados para neutralizar y/o precipitar mediante adición de sal al colorante, provienen de la etapa de síntesis y son transportados en compañía con otros en la solución o suspensión de la síntesis. Sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo amonio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, bisulfato de magnesio, cloruro de sodio, sulfato de sodio, bisulfato de sodio, cloruro de potasio, sulfato de potasio o bisulfato de potasio, especialmente cloruro de sodio, no deberán estar presentes en exceso, es decir, en una cantidad mayor que en una cantidad equimolar.

45

50 El proceso preferido de la presente invención comprende las siguientes etapas:

Una primera etapa de ultrafiltración/diafiltración de la solución de reacción acuosa, que contiene de 5% a 13% en

peso de la sustancia de la fórmula (I), preferiblemente de 8% a 11% en peso, a un pH de entre 5,5 y 6,5 y preferiblemente de 5,9 y 6,1, a una temperatura de entre 20 y 50 grados Celsius y preferentemente entre 30 y 35 grados Celsius.

- 5 La ultrafiltración/diafiltración se realiza preferiblemente a una temperatura que aumenta continuamente hasta alcanzar no más de 35 grados Celsius. La ultrafiltración se lleva a cabo a una velocidad de diafiltración de aproximadamente 2, pero al menos hasta que la fracción de iones cloruro sea equimolar o algo menos que equimolar. La ultrafiltración no se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas por encima de 35 grados Celsius.

- 10 Una etapa adicional comprende la concentración de la solución hasta una concentración de no más del 40% en peso del colorante de la fórmula (I), pero al menos hasta el 20% en peso del colorante de la fórmula (I). La tasa de concentración es aproximadamente de 1,5 o hasta la concentración deseada. La concentración se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura constante entre 30 y 35 grados.

- 15 Se ajusta el pH en la tercera etapa. Inmediatamente después de la diafiltración y concentración, se ajusta la fracción de iones cloruro hasta no más de la fracción equimolar, con base en la molécula de colorante de la fórmula (I), mediante la adición de ácido clorhídrico. Después de eso, se ajusta el pH con un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico hasta un pH de 3 más/menos un valor de pH, preferentemente hasta pH 3 más/menos un valor de pH de 0,5. Se ajusta más preferiblemente el valor del pH entre pH 2,9 hasta pH 3,1. Los ácidos preferidos para ajustar el pH incluyen los ácidos orgánicos y/o inorgánicos anteriormente mencionados, pero, en particular, los siguientes ácidos: ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético o ácido láctico.

- 20 Uno de los ácidos mencionados también se puede utilizar para ajustar el pH directamente, sin adición de ácido clorhídrico, en cuyo caso se añade la cantidad necesaria de ácido orgánico y/o ácido inorgánico. En principio, también se puede añadir el ácido orgánico antes o durante la ultrafiltración/diafiltración.

De preferencia, las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la invención están libres o sustancialmente libres de agentes dispersantes distintos de los ácidos orgánicos identificados anteriormente.

- 25 Así como los ácidos orgánicos solubles en agua identificados, las soluciones colorantes de la presente invención pueden comprender biocidas.

- 30 Cualquier biocida es adecuado. Pero se da preferencia a los biocidas que tengan la aprobación de la FDA. Cualquier biocida capaz de controlar el crecimiento de bacterias Gram positivas o Gram negativas, levaduras u hongos puede ser utilizado en las soluciones de la presente invención. Biocidas adecuados son por ejemplo derivados de 3-tiazolona, que son, por ejemplo, alquilados y/o clorados o usados como mezclas. Típicamente, se añaden los biocidas en una cantidad de hasta 0,15% en peso por composición lista producida.

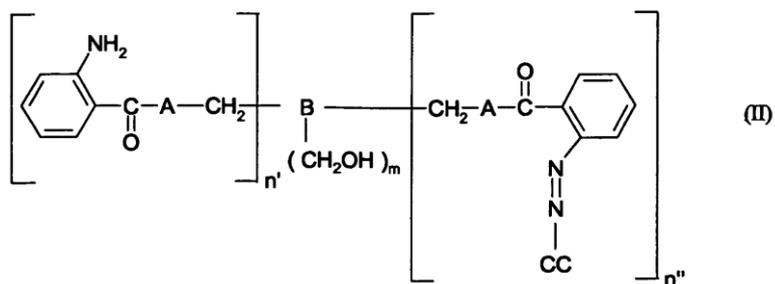
Las soluciones concentradas también se pueden diluir de nuevo con agua antes de ser utilizadas para coloración. Las soluciones concentradas también pueden ser matizadas con otros colorantes antes de utilizarlas. Pero las soluciones concentradas también se pueden utilizar para matizar otros colorantes.

- 35 Los colorantes especialmente útiles para el matizado o para ser matizados incluyen todos los colorantes que el Colour Index identifica como C.I. Amarillo Básico o C.I. Rojo Básico o C.I. Marrón Básico o C.I. Azul Básico o C.I. Violeta Básico, y especialmente uno o más de los siguientes colorantes se pueden utilizar para el matizado: C.I. Marrón Básico 23 o C.I. Rojo Básico 12 o C.I. Azul básico 1 o C.I. Rojo Básico 14 o C.I. Violeta Básico 10 o C.I. Azul Básico 26.

- 40 Los colorantes de la fórmula (II) y/o de la fórmula (III) son igualmente útiles para el matizado o para ser matizados.

Las soluciones concentradas también se pueden utilizar para matizar colorantes marrones de la fórmula (II), o las soluciones concentradas pueden ser matizadas con colorantes de la fórmula (II).

Los colorantes de la fórmula (II) tienen la siguiente estructura:



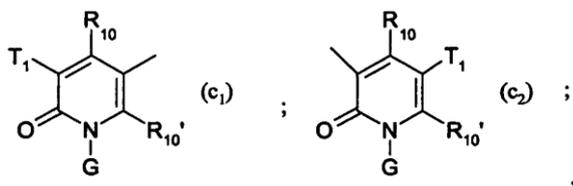
en la que

cada A es independientemente -NH- u -O-,

B es un grupo polivalente o átomo,

5  $n'$  y  $n''$  son números naturales y la suma total de  $n'$  y  $n''$  es  $\geq 2$ ,

m es un número natural  $\geq 0$ , CC es un grupo que tiene la fórmula (C<sub>1</sub>) o (C<sub>2</sub>)

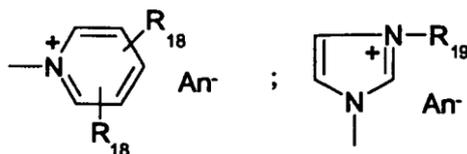


en las que

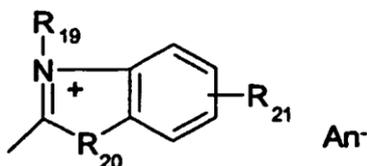
cada R<sub>10</sub> es independientemente H; alquilo C<sub>1-4</sub>; cicloalquilo C<sub>5-6</sub>; fenilo, bencilo o feniletilo,

10 cada R<sub>10'</sub> es independientemente H; -OH o alquilo C<sub>1-4</sub>

cada T<sub>1</sub> es independientemente H; -CN; -COOR<sub>15</sub>; CONR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>; SO<sub>2</sub>NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>;



o



15 G es H; -R<sub>11</sub>NHR<sub>12</sub> o -R<sub>11</sub>NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>, donde

R<sub>11</sub> es alqueno C<sub>1-6</sub> o alquilenilo C<sub>2-6</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> son independientemente H; alquilo C<sub>1-6</sub> no sustituido; alquilo C<sub>2-6</sub> sustituido por OH, CN o halógeno; fenil-alquilo C<sub>1-3</sub>, en donde el radical fenilo está opcionalmente sustituido una vez, dos veces o tres veces con sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste de cloro, alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi C<sub>1-4</sub>; cicloalquilo C<sub>5-6</sub> no sustituido o cicloalquilo C<sub>5-6</sub> sustituido una, dos o tres veces por grupos alquilo C<sub>1-4</sub>,

20

R<sub>14</sub> tiene el significado que para R<sub>12</sub> o R<sub>13</sub> o un átomo de hidrógeno,

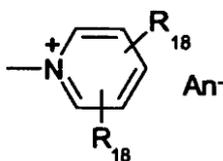
- R<sub>15</sub> es un radical alquilo C<sub>1-6</sub> o un radical fenil-alquilo C<sub>1-3</sub>,  
 R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub> son independientemente H o un radical alquilo C<sub>1-4</sub>,  
 R<sub>18</sub> es independientemente en cada caso H; radical alquilo C<sub>1-4</sub>; -NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-4</sub>-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub> o -CONR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>,  
 5 R<sub>19</sub> es un radical alquilo C<sub>1-4</sub> o un radical hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>,  
 R<sub>20</sub> es -S- o -O-,  
 R<sub>21</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1-4</sub> y  
 An<sup>-</sup> es un anión no coloreado,

con la condición de que

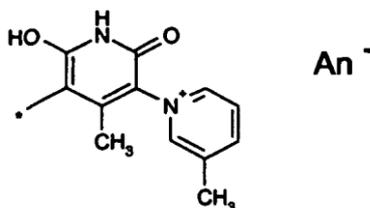
- 10 (i) la suma total de n', n'' y m es menor que el número de valencias de B,  
 (ii) cuando la suma total de n' y n'' = 2, entonces m es ≥ 1,  
 (iii) cuando la suma total de n' y n'' = 3 y A = NH, entonces m ≥ 1,  
 un ácido orgánico y agua.

- 15 Las soluciones de colorantes de alta concentración estables durante el almacenamiento de la invención de la fórmula (II) también pueden comprender una pluralidad de diferentes colorantes cuyas fórmulas vienen dentro de la fórmula (II).

En los colorantes preferidos de la fórmula (II), T<sub>1</sub> es un sustituyente de la fórmula



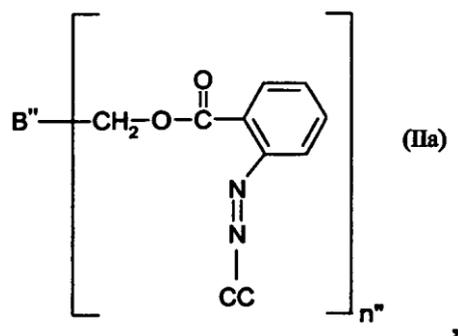
En los colorantes más preferidos, el grupo de CC es un sustituyente de la fórmula



20

Preferiblemente, B es un grupo B' C[(CH<sub>2</sub>)<sub>0-4</sub>]<sub>1-4</sub> o B es uno de los grupos -[(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>4</sub>C o [- (CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>]<sub>4</sub>C o [- (CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>]<sub>4</sub>C o [(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>N[(-CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>2</sub>. Es particularmente preferible que B sea un átomo de carbono.

Los compuestos particularmente preferidos de la fórmula (II) tienen la fórmula (IIa)



donde

CC es un sustituyente de la fórmula (C<sub>1</sub>) o (C<sub>2</sub>) y

n<sup>''</sup> es 1, 2, 3 o 4, con las condiciones de que

5 cuando n<sup>''</sup> = 1, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>,

cuando n<sup>''</sup> = 2, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

cuando n<sup>''</sup> = 3, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH),

cuando n<sup>''</sup> = 4, entonces

10 B<sup>''</sup> es C; [-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>4</sub>C; [-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>]<sub>4</sub>C; [-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>]<sub>4</sub>C o [(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>N[-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>2</sub>.

Se da preferencia muy particular a compuestos de la fórmula (IIa) donde CC es un sustituyente de la fórmula (C<sub>1</sub>) o (C<sub>2</sub>) y

n<sup>''</sup> es 1, 2, 3 o 4, con las condiciones de que

cuando n<sup>''</sup> = 1, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>

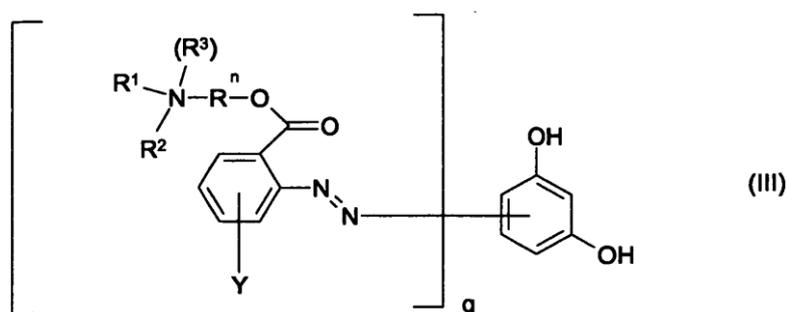
15 cuando n<sup>''</sup> = 2, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

cuando n<sup>''</sup> = 3, entonces B<sup>''</sup> es C(CH<sub>2</sub>OH),

cuando n<sup>''</sup> = 4, entonces B<sup>''</sup> es C.

Las soluciones concentradas también se pueden utilizar para matizar colorantes marrones de la fórmula (III), o las soluciones concentradas se pueden matizar con colorantes de la fórmula (III).

20 Los colorantes de la fórmula (III) tienen la siguiente estructura:



en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> son independientemente H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

R <sup>n</sup>	es -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -, -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -, -CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> - o -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -
Y	es hidrógeno o nitro,
q	es 1 o 2.

5 Los colorantes de la fórmula (II) son conocidos y se pueden preparar como se describe en el documento WO02/062902. Los colorantes de la fórmula (III) son conocidos y se pueden preparar como se describe en los documentos EP162409 o EP1352928.

10 El matizado puede efectuarse en las proporciones de 2% a 98% en peso (con base en el colorante) de un colorante de la fórmula (I) y de 98% a 2% en peso (con base en el colorante) de un colorante de matizado, es decir, por ejemplo, en las proporciones de 2,0 / 98,0; 2,5 / 97,5; 12,5 / 87,5; 22,5 / 77,5; 32,5 / 67,5; 42,5 / 57,5; 50,0 / 50,0; 57,5 / 42,5; 67,5 / 32,5; 77,5 / 22,5; 80,0 / 20,0; 87,5 / 12,5; 90,0 / 10,0; 95,0 / 5,0; 97,5 / 2,5; o 98,0 / 2,0.

15 Las soluciones concentradas de colorantes de la presente invención se usan, en particular, si es conveniente después de dilución con agua, para coloración e impresión de papel, incluyendo cartón y cartulina, pudiendo teñir estos materiales por ejemplo en la pulpa, por recubrimiento o por inmersión. Además, también se puede utilizar dicha formulación líquida para un proceso de teñido continuo o por lotes de materiales textiles, especialmente de celulosa. Las soluciones concentradas de colorantes de la presente invención se pueden utilizar como una base para la producción de tintas de inyección de tinta u otras tintas o combinaciones para impresión que no es de impacto de sustratos tales como papel o textiles. Las formulaciones de la presente invención también se pueden usar sin modificación adicional para la impresión que no es de impacto de sustratos tales como papel o textiles.

20 Las preparaciones de colorantes de la presente invención también se pueden usar para colorear y teñir madera. La madera puede ser en forma de artículos, tales como cuencos, platos, juguetes, pero también listones y vigas sólidos, y también en forma de virutas, astillas o aglomerado. También se pueden tratar partes de edificios de forma similar con las preparaciones colorantes de la presente invención, al igual que muebles. La aplicación de las preparaciones de colorantes líquidos de la presente invención se puede utilizar para igualar diferencias de color en la madera o en un enchapado, pero también para cambiar completamente el color de la madera o de un enchapado. Las preparaciones colorantes líquidas de la presente invención pueden ser utilizadas como una tintura acuosa (en cuyo caso el agua es el disolvente principal), como una tintura alcohólica acuosa (es decir, el disolvente es una mezcla de alcohol y agua) o como tinturas que implican disolventes orgánicos (aproximadamente 30-95% de disolventes orgánicos; tales tinturas también pueden ser posiblemente diluibles en agua).

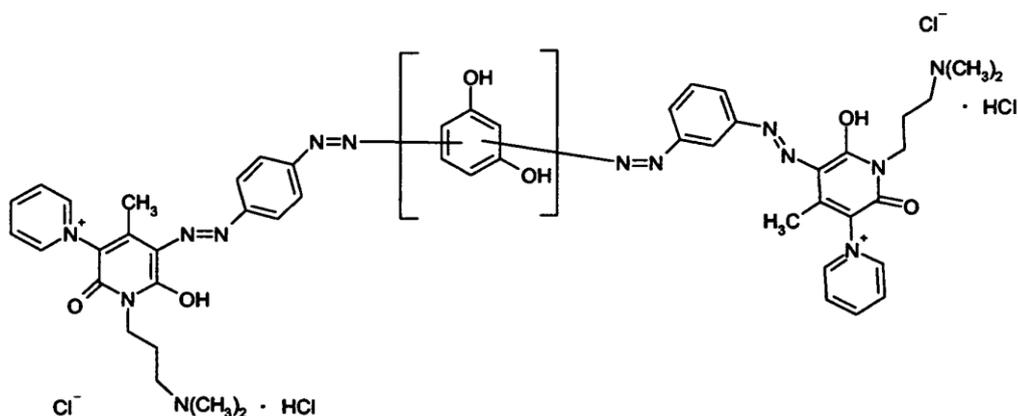
30 Los ejemplos que vienen a continuación ilustran la invención. Las partes y % son en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo de Preparación A1

35 Se diazotizan convencionalmente 30 partes de 4-aminoacetanilida a 0-5°C y se acoplan a un pH de 1,3 a 2,1 sobre 57,4 partes de una base de bataína 6-hidroxi-4-metil-1-(3'-dimetilamino)propil-3-piridinio-2-piridona. El grupo acetilo se separa en la ebullición mediante la adición de 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y se enfría posteriormente la solución hasta temperatura ambiente = solución 1 (alrededor de 670 partes).

Se diazotizan convencionalmente 91 partes de 3-aminoacetanilida a 0-5°C y se acoplan a un pH de 1,3 a 2,1 con 174 partes de una base de bataína 6-hidroxi-4-metil-L-(3'-dimetilamino)propil-3-piridinio-2-piridona. El grupo acetilo se separa bajo reflujo mediante la adición de 160 partes de ácido clorhídrico al 30% y se enfría posteriormente la solución hasta temperatura ambiente = solución 2 (alrededor de 1.800 partes).

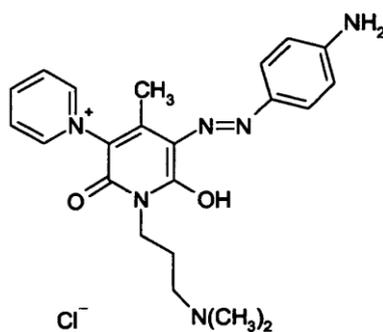
40 Se diazotiza luego la solución 1 a 0-5°C por métodos conocidos, seguido por la solución 2 que se diazotiza a 0-5°C por métodos conocidos, y posteriormente se combinan las dos soluciones de diazonio. Se añaden 44 partes de resorcinol y se ajusta el pH hasta aproximadamente 7 con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30%. El acoplamiento termina después de 2-3 horas, dejando alrededor de 4.000 partes de una solución colorante de color marrón que contienen aproximadamente 400 partes del colorante de la fórmula



La conversión en una solución de color estable y estable durante el almacenamiento se realiza de la siguiente manera. La solución se ajusta a un pH preciso entre 5,9 y 6,1 (ya sea con ácido clorhídrico o con una solución acuosa de hidróxido de sodio), mientras se mantiene la temperatura de la solución entre 10 y 20 °C. Por último, se deja que la temperatura se eleve (es decir, suba mediante un pequeño calentamiento) hasta entre 30 y 35 °C y se inicia la diafiltración, por lo que la temperatura no debe superar los 35°C. Para este fin, se diafiltra la solución colorante en un sistema de ultrafiltración de laboratorio equipado con una membrana DL5 a una temperatura entre 30 y 35 °C y una presión de 15 bar hasta que la conductividad en el permeado permanezca constante, es decir, la fracción de iones cloruro se haya reducido hasta entre 10% y 12% con base en la molécula de colorante, que corresponde a un contenido de ion cloruro sustancialmente equimolar. Mientras tanto, el volumen se mantiene sustancialmente constante. Se concentra el retenido a una presión de 12 a 15 bar, se usa ácido clorhídrico para ajustar el contenido de iones cloruro al 13%, con base en la molécula de colorante con la masa molar 1090, en la forma de la sal HCl/cloruro, y el pH disminuye hasta aproximadamente 3,3. Se ajusta luego el pH con precisión (regulado) a 3 (2,9 a 3,1) mediante la adición de ácido acético para obtener una solución con un contenido total de colorante de aproximadamente 20% en peso, que es estable durante el almacenamiento y no sufre ningún cambio de color, incluso durante períodos prolongados de almacenamiento, es decir, es de color estable. Esta solución estable durante el almacenamiento y de color estable tiñe el papel que contiene madera en tonos marrones.

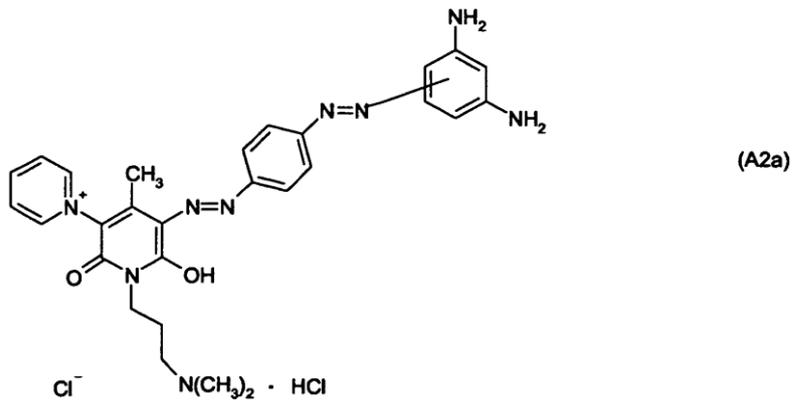
#### Ejemplo de Preparación A2

Se diazotizan 22,1 partes de (1/20 mol) del compuesto de fórmula

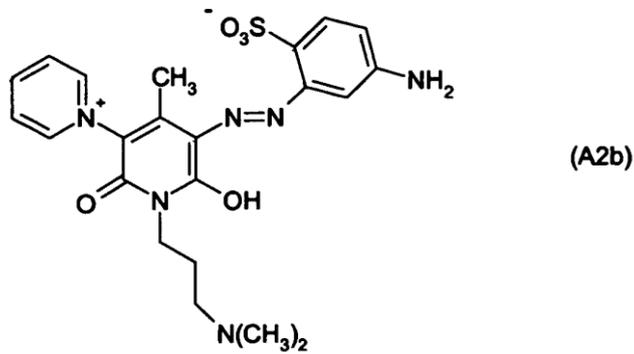


20

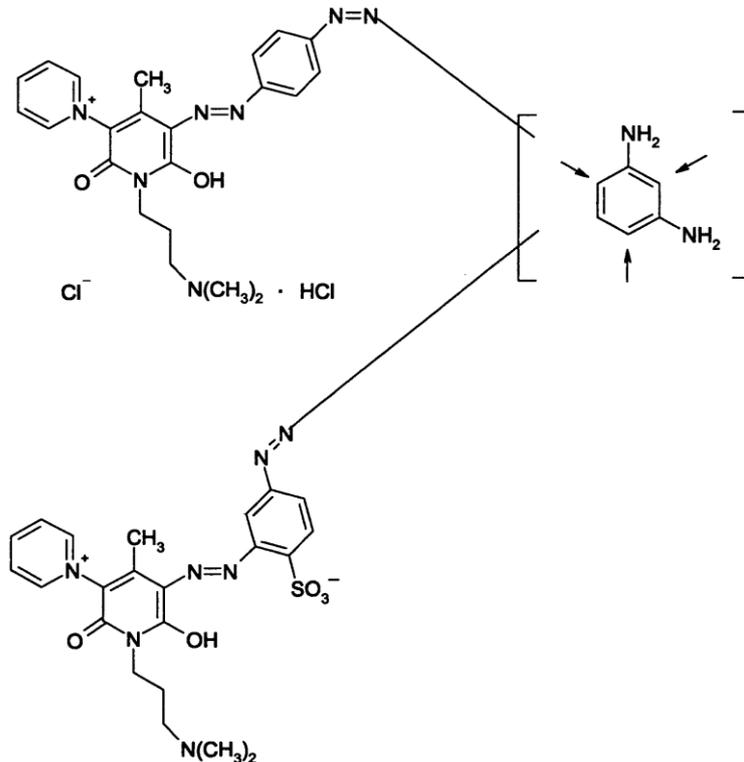
a 0-5°C con 3,45 partes de nitrito de sodio (1/20 mol) en un medio de ácido clorhídrico y se acopla a un pH de 1-3 sobre 5,4 partes de 1,3-diaminobenceno (1/20 mol) para obtener el colorante de la fórmula (A2a)



El acoplamiento de 26,1 partes (1/20 mol) de la sal de diazonio del compuesto de la fórmula (A2b)



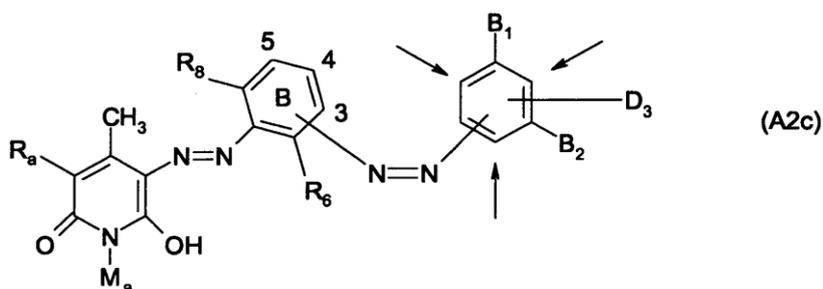
- 5 preparado por métodos conocidos por diazotación y acoplamiento del ácido 1-amino-3-acetil-aminobenceno-6-sulfónico sobre piridona y posterior saponificación, sobre el colorante de la fórmula (A2a) proporciona una mezcla de isómeros del colorante de la fórmula:



(Los posibles sitios de acoplamiento están marcados por flechas).

Esta mezcla de isómeros tiñe el papel que contiene madera en tonos marrones. Se prepara una solución estable durante el almacenamiento y de color estable a partir de esta mezcla de isómeros de manera similar al Ejemplo de Preparación A1.

- 5 La Tabla I a continuación indica la construcción constitucional de otros colorantes que se puede preparar de acuerdo con el Ejemplo de Preparación A2. Estos colorantes también se prepararon de manera similar al Ejemplo de Preparación A1 o A2 y se purificaron y convirtieron en formulaciones líquidas estables durante el almacenamiento de acuerdo con el Ejemplo de Preparación A1. Las formulaciones líquidas estables durante el almacenamiento así obtenidas tiñeron el papel tinte en tonos marrón. Se ajustan a la fórmula A2c:



- 10 donde B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son independientemente -OH y NH<sub>2</sub> y D<sub>3</sub> = H o un resto de la fórmula

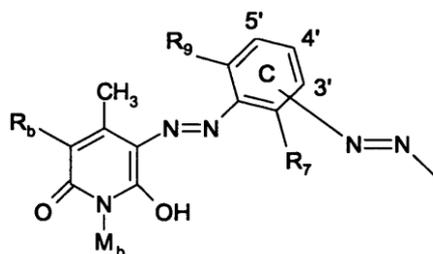


Tabla para M<sub>a</sub> y M<sub>b</sub>

M <sub>1</sub>	H	
M <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
M <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
M <sub>4</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —N  NH	
M <sub>5</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —N  N-CH <sub>3</sub>	
M <sub>6</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —N <sup>+</sup> N <sup>+</sup> —CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	2 A <sup>-</sup>
M <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	A <sup>-</sup>

(continuación)

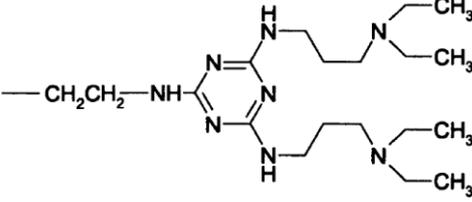
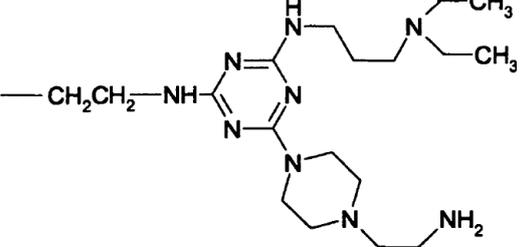
M <sub>8</sub>	
M <sub>9</sub>	
M <sub>10</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>

Tabla para R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>

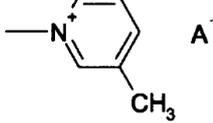
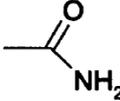
R <sub>1</sub>	H
R <sub>2</sub>	
R <sub>3</sub>	
R <sub>4</sub>	CN
R <sub>5</sub>	

Tabla I

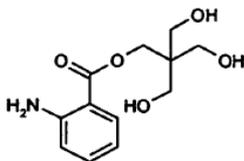
Ej. No.	R <sub>a</sub>	M <sub>a</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>	Posición del puente azo 1 en el anillo B	H o D <sub>3</sub>	R <sub>b</sub>	M <sub>b</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub>	Posición del puente azo en el anillo C	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A3	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	H	-	-	-	H	-	OH	OH
A4	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	H	-	-	-	H	-	OH	NH <sub>2</sub>
A5	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	H	-	-	-	H	-	CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A6	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A7	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A8	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A9	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	NH <sub>2</sub>	OH
A10	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	OH	OH
A11	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A12	R <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A13	R <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	OH	NH <sub>2</sub>
A14	R <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A15	R <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>7</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A16	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	OH	NH <sub>2</sub>
A17	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	OH	OH
A18	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	M <sub>1</sub>	H	H	3'	OH	OH

Ej. No.	R <sub>a</sub>	M <sub>a</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>	Posición del puente azo 1 en el anillo B	H o D <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	M <sub>b</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub>	Posición del puente azo en el anillo C	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A19	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	OH	NH <sub>2</sub>
A20	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	M <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A21	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3'	OH	NH <sub>2</sub>
A22	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	OH	OH
A23	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A24	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A25	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	OH	OH
A26	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	H	Cl	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A27	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A28	R <sub>2</sub>	M <sub>7</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>7</sub>	H	Cl	3'	OH	OH
A29	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	3'	OH	NH <sub>2</sub>
A30	R <sub>2</sub>	M <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A31	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	OH	NH <sub>2</sub>
A32	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A33	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	NH <sub>2</sub>	OH
A34	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
A35	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	4'	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>

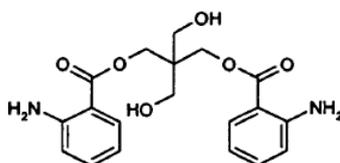
Ej. No.	R <sub>a</sub>	M <sub>a</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>	Posición del puente azo 1 en el anillo B	H o D <sub>3</sub>	R <sub>b</sub>	M <sub>b</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>9</sub>	Posición del puente azo en el anillo C	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A34	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	4'	OH	NH <sub>2</sub>
A35	R <sub>2</sub>	M <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	3	D <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	H	H	3'	OH	OH

**Ejemplo de Preparación A36**

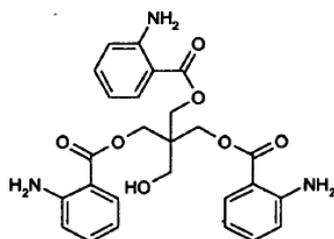
5 Se añaden gradualmente 425 partes de anhídrido isatóico a 50°C a una mezcla de 118 partes de pentaeritritol y 8,7 partes de carbonato de sodio en 434 partes de N,N-dimetil-acetamida. Se agita la suspensión durante 2 horas y se diluye con 4340 partes de agua. Esto es seguido por filtración, lavado con agua y secado a 60°C bajo presión reducida para obtener un polvo de color blanco que es una mezcla que consiste de 4 componentes que tienen las fórmulas (36a, 36b, 36c, 36d):



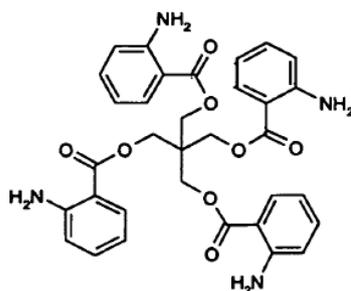
Componente 36a



10 Componente 36b



Componente 36c



Componente 36d

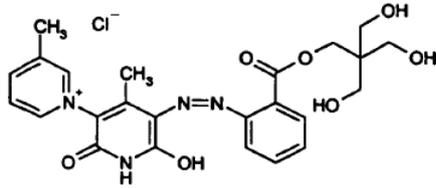
**15 Ejemplo de Preparación A37**

20 Se añaden 434 partes de los componentes amino del Ejemplo A36 a una mezcla de 1.736 partes de hielo, 781 partes de HCl al 30%, 694 partes de ácido acético y 260 partes de N,N-dimetilacetamida y se diazotizan con 182 partes de solución de nitrito de sodio 4 N. Se mantiene la temperatura a 0-5°C mediante la adición de 870 partes de hielo. A la solución diazo obtenida se le añaden 3.281 partes de una solución acuosa aproximadamente al 20% de cloruro de 6-hidroxi-4-metil-3-piridonil-3'-metilpiridinio. Se ajusta el pH a 3 a una temperatura de 10 - 20°C mediante la adición de 130 partes de solución de hidróxido de sodio al 30%. Después una agitación posterior durante 1 hora, se añaden 50 partes de tierra filtrante Hyflo-Supercel antes de la filtración a través de un filtro de succión de porcelana con una almohadilla absorbente. La solución colorante clara obtenida (9,700 g; 8,900 ml) se diafiltra en un sistema de ultrafiltración de laboratorio que tiene una membrana DL5 a 40 - 45°C y una presión de 15 bar hasta que

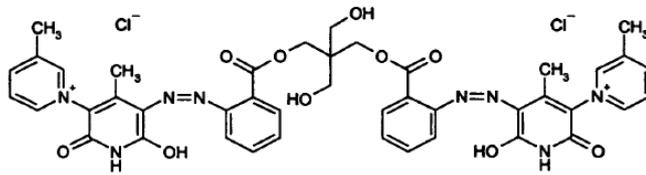
25 la conductividad en el permeado permanece constante. En el proceso, el volumen se mantiene sustancialmente

constante. Esto requiere de aproximadamente 33 000 partes (ml) de agua desmineralizada. El pH se mantiene en 4,0 - 4,5 durante la ultrafiltración mediante la adición de ácido acético. Se concentra el retentado a una presión de 12 - 15 bar hasta 5180 partes (g) y luego se mezcla con 140 partes de ácido acético para obtener una solución que tiene un contenido total de colorante de alrededor de 20% en peso, que consiste de los componentes que tienen las fórmulas (37a, 37b, 37c, 37d):

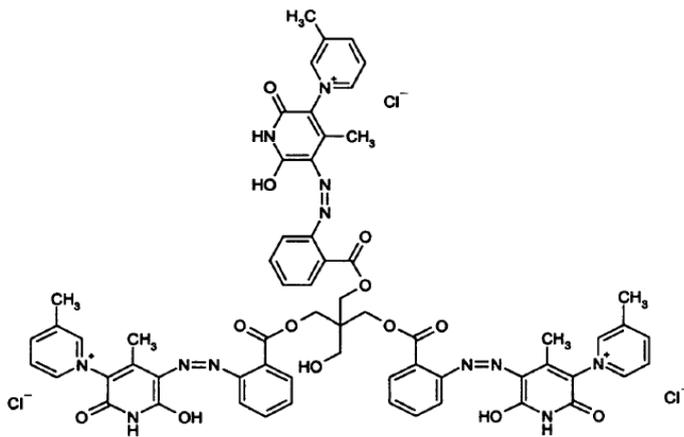
5



Componente 37a

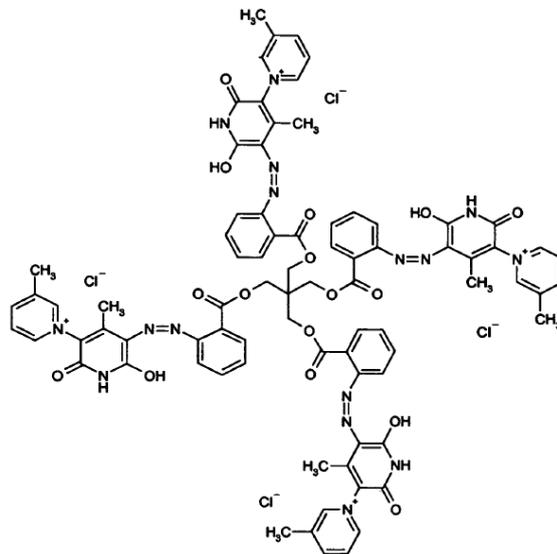


Componente 37b



10

Componente 37c



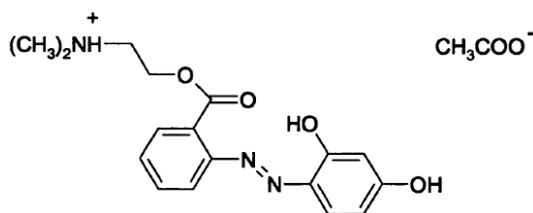
## Componente 37d

Esta solución (20,7% de colorante como cloruro, 5,5% de ácido acético, 73,8% de agua) tiñe el papel de un tono amarillo brillante ( $\lambda_{\text{máx.}} = 423 \text{ nm}$  en dimetilformamida/agua), pudiéndose diluir la solución concentrada si es necesario. Los colorantes obtenidos tienen excelente firmeza en húmedo (para agua pura, alcohol, leche, agua jabonosa, ácido acético, orina, etc.).

## Ejemplo de Preparación A38

Preparación del componente diazo: a 326 partes de anhídrido isoatoico en 1000 partes de dioxano se le añaden gota a gota 187 partes de dimetilaminoetanol a 60°C. Después de agitación durante 1 hora viene la concentración en un vacío por chorro de agua y destilación en vacío fino. Se pasan 402 partes de 2'-dimetilaminoetilo antranilato a 160°C / 0,1 Torr.

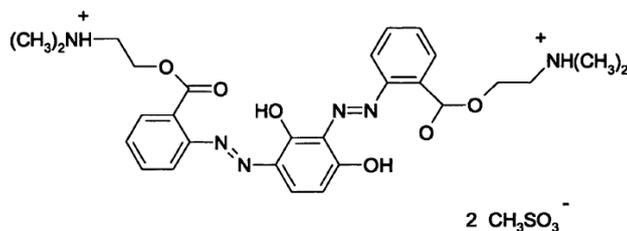
Se disuelven 21 partes de 2'-dimetilaminoetilo antranilato en una mezcla de 50 partes de agua, 25 partes de ácido acético glacial y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado y, después de enfriar a 5°C, se mezclan con 34,6 partes de una solución acuosa al 23% de nitrato de sodio añadido gota a gota. Después de tres horas, se destruye el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico. Se añade luego una solución de 11 partes de resorcinol en 30 partes de agua caliente, se eleva el pH con acetato de sodio hasta pH 5 y se agita el lote a temperatura ambiente durante la noche. Después de enfriar a 0°C, se ajusta gradualmente el lote hasta pH 7 con soda cáustica 5N. Después de 4 horas, se cristaliza el colorante obtenido se puede filtrar con succión y se lava con agua. El secado al aire produce 22 g de polvo de colorante. Se puede disolver el colorante con ácido acético glacial y agua para formar una formulación líquida estable al 20%. El colorante tiñe el papel en un tono amarillo. El tono es No. 4 en la carta de indicación de tonalidades del Colour Index. El efluente está solo mínimamente coloreado. Los papeles coloreados se pueden blanquear por medio de hidrosulfito. El compuesto disuelto está de acuerdo con la fórmula:



## Ejemplo de Preparación A39

Preparación del componente diazo: a 326 partes de anhídrido isoatoico en 1000 partes de dioxano se le añaden gota a gota 187 partes de dimetilaminoetanol a 60°C. Después de agitación durante 1 hora se removió el solvente al vacío y se destilaron 402 partes de 2'-dimetilaminoetilo antranilato a 160°C/0,1 Torr.

Se disolvieron 275 partes de 2'-dimetilaminoetilo antranilato en una mezcla de 190 partes de agua y 230 partes de ácido metanosulfónico y, después de enfriar a 5°C, se mezclaron con 150 partes de solución acuosa al 40% de nitrito de sodio añadidas gota a gota. Después de 3 horas, se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de ácido sulfámico. Se añadió luego una solución de 44 partes de resorcinol en 160 partes de agua, y se elevó el pH del lote hasta pH 5 con acetato de sodio y posteriormente se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 12 h para formar una solución homogénea. El colorante disuelto se ajusta a la fórmula:



## Ejemplo de Preparación 3

Se mezclan 1,25 kg de la solución colorante del Ejemplo de Preparación A1 con 7,75 kg de una formulación líquida aproximadamente al 10% del colorante del Ejemplo de Preparación A1 a TA (= temperatura ambiente). Esto produce una solución de colorante estable que tiñe el papel de un tono marrón amarillento ( $\lambda_{\text{máx.}} = 433 \text{ nm}$  en agua/ácido acético).

**Ejemplo de Preparación 4**

Se mezclan 4,2 kg de la solución colorante del Ejemplo de Preparación A1 con 2,5 kg de la solución colorante del Ejemplo de Preparación A36 a TA. La solución colorante estable obtenida tiñe el papel de un tono amarillo rojizo ( $\lambda_{\text{máx.}} = 450 \text{ nm}$  de agua/ácido acético).

**5 Ejemplo de Preparación 5**

Se mezclan 4,2 kg de la solución colorante del Ejemplo de Preparación A1 con 2,5 kg de la solución de colorante del Ejemplo de Preparación A37 a TA. La solución colorante estable obtenida tiñe el papel de un tono amarillo rojizo ( $\lambda_{\text{máx.}} = 450 \text{ nm}$  de agua/ácido acético).

Recetas de colorantes

**10 Receta de colorante A**

Se baten 70 partes de celulosa al sulfito de madera de pino blanqueada químicamente y 30 partes de celulosa al sulfito de madera de abedul blanqueada químicamente en 2000 partes de agua en una batidora holandesa. Se añaden 1,5 partes de la preparación colorante líquida del Ejemplo de Preparación A1 a esta existencia. Se elabora el papel a partir de la misma después de un tiempo de mezcla de 20 minutos. El papel absorbente obtenido de esta forma tiene un color marrón.

15

Receta de colorante B

Se añaden 1,5 partes de la preparación colorante líquida del Ejemplo de Preparación A1 a 100 partes de celulosa al sulfito químicamente blanqueada batidas con 2000 partes de agua en una batidora holandesa. Después de mezclar bien durante 15 minutos, se efectúa el encolado habitual usando resina de encolado y sulfato de aluminio. El papel elaborado a partir de este material exhibe una tonalidad marrón en cada caso.

20

Receta de colorante C

Se coloca un tejido absorbente de papel sin encolar a 40-50°C a través de una solución acuosa de colorante que consta de 95 partes de agua y 5 partes de la solución colorante de la invención del Ejemplo de Preparación A1.

25

Se exprime el exceso de solución colorante fuera mediante dos rodillos. El tejido seco de papel tiene un color marrón en cada caso.

Las preparaciones colorantes de los Ejemplos de Preparación A2-A35 se pueden utilizar para teñir de manera similar a las prescripciones desde la A hasta la C.

Receta de colorante D

30

Se dosifican 5 partes de la preparación colorante del Ejemplo de Preparación A1 en 4000 partes de agua ablandada a temperatura ambiente. Se introducen 100 partes de tela de algodón tejida prehumedecida en el baño, seguido por calentamiento a ebullición durante 30 minutos. El baño se mantiene en ebullición por una hora durante la cual se reemplaza el agua evaporada de vez en cuando. Se remueve luego la tela teñida del licor, se enjuaga con agua y se seca. La tela teñida obtenida tiene un color marrón.

35

La preparación colorante de los Ejemplos de Preparación A2-A35 se puede utilizar para teñir el algodón en una forma similar.

Receta de colorante E

40

Se sumergen en un tambor 100 partes de cuero de grano 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 colorante fabricada de acuerdo con el Ejemplo de Preparación A1 y son tratados durante otros 30 minutos en el mismo baño con 2 partes de engrasante aniónico a base de aceite de pescado sulfonado. Los cueros se secan y terminan en forma convencional. El cuero obtenido tiene un nivel de tonalidad marrón amarillento.

Asimismo, se pueden teñir igualmente cueros nuevamente curtidos con vegetales de baja afinidad, de acuerdo con métodos conocidos.

El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos de Preparación A2-A35.

**Ejemplo de uso F**

5 Se batieron 15 kg de papel residual (leñoso), 25 kg de pasta mecánica blanqueada y 10 kg de pasta al sulfato no blanqueada en una despulpadora para formar una suspensión acuosa de pulpa al 3%. Se diluyó la suspensión de pulpa hasta el 2% en una tina de teñido. Se mezcló luego esta suspensión sucesivamente con 5% de caolín y 1,25 kg de una solución de ácido acético al 5% del colorante del Ejemplo de Preparación A1, calculado con base en la fibra total seca, mediante agitación. Después de 20 minutos, se mezcla la pulpa en la tina de mezclado con 1% (con base en fibra absolutamente seca) de una dispersión de resina de encolado. Se ajustó la suspensión de pulpa homogénea con alumbre hasta pH 5 en la máquina de papel justo más arriba de la caja de entrada. Se utilizó la máquina de papel para producir papel marrón para bolsas de 80 g/m<sup>2</sup> con un acabado de máquina.

10 El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos de Preparación A2 - A35.

**Ejemplo de Uso G**

15 Se bate una existencia seca que contiene 60% de madera triturada y 40% de pulpa al sulfito sin blanquear con suficiente agua y se muele hasta 40 SR de grado de refino en una batidora holandesa para ajustar el contenido seco justo por encima del 2,5% y luego se ajusta con agua hasta un contenido seco de exactamente 2,5% para la pulpa de alta densidad.

20 Se mezclan 200 partes de esta pulpa de alta densidad con 5 partes de una solución acuosa al 0,25% del colorante del Ejemplo de Preparación A1, agitando durante aproximadamente 5 min, se mezcla con 2% de resina de encolado y 4% de alumbre, con base en la existencia seca, y se agita de nuevo durante algunos minutos hasta homogeneidad. Se diluye el material con aproximadamente 500 partes de agua a 700 partes en volumen y se usa de una forma conocida para preparar láminas de papel mediante drenaje en una laminadora. Estas láminas de papel tienen un color marrón intenso.

El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos de Preparación A2 - A35.

**Ejemplo de uso H**

Una composición de tinta para impresión por inyección de tinta se compone de

25            6 partes            del colorante del Ejemplo de Preparación A1,  
                  20 partes            de glicerol y  
                  74 partes            de agua.

30 A continuación, se utilizó esta composición de tinta para la impresión de papel, sustratos parecidos al papel, materiales de fibras textiles y películas/láminas plásticas mediante la transferencia de la tinta en el recipiente de tinta de una impresora de inyección de tinta disponible comercialmente y su uso para producir una impresión de prueba de un solo color en los materiales laminados identificados.

El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos de Preparación A2 - A35.

**Ejemplo de uso I**

35 Un listón compuesto de abeto rojo y un listón compuesto de madera de haya son aserrados en trozos de 5 cm de longitud y se sumerge una pieza del listón de abeto y una pieza del listón de madera de haya en una solución diluida de la solución colorante de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 1 (10 partes en peso de agua y 1 parte en peso de solución colorante de acuerdo con el Ejemplo de Preparación 1). Se obtienen piezas de listones de color pardusco por secado.

Luego puede realizarse el teñido de una manera similar con colorantes de los Ejemplos de Preparación A2 - A35.

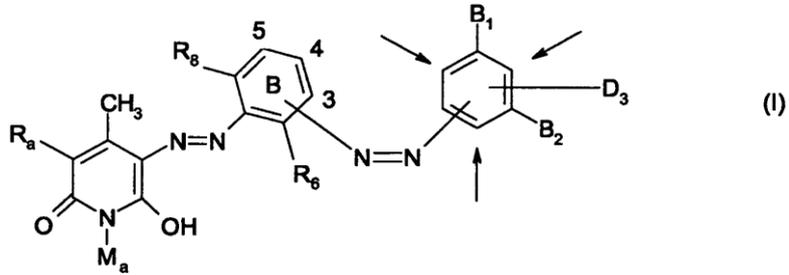
40

REIVINDICACIONES

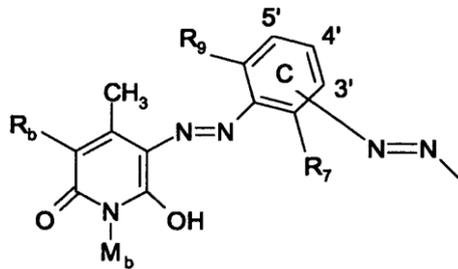
1. Soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento que comprenden

5

(i) uno o más colorantes cationizables de la fórmula (I):



donde B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> son independientemente -OH y NH<sub>2</sub> y D<sub>3</sub> = H o un radical de la fórmula



10 y

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> o R<sub>9</sub> son independientemente H o -SO<sub>3</sub>H y

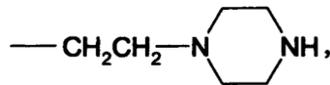
M<sub>a</sub> o M<sub>b</sub> independientemente tienen los significados de M<sub>1</sub> a M<sub>10</sub>, donde

M<sub>1</sub> es H,

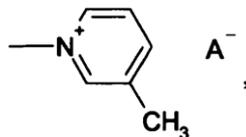
M<sub>2</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

15 M<sub>3</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

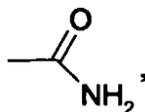
M<sub>4</sub> es



R<sub>3</sub> es



20 R<sub>4</sub> es CN, R<sub>5</sub> es



donde A<sup>-</sup> es un anión no coloreado que es el anión de un ácido orgánico y/o el anión de un ácido inorgánico

(ii) un ácido orgánico y/o un ácido inorgánico y

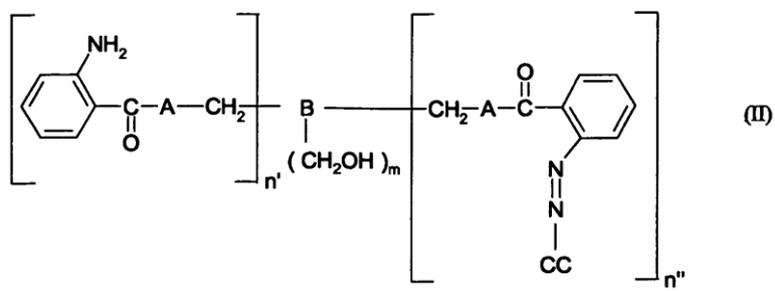
(iii) agua y

(iv) que tiene a lo sumo una fracción de ion cloruro equimolar con base en el colorante presente en la solución,

5 en donde las soluciones de colorante contienen de 10 hasta 40% en peso de colorante, de 0,5% hasta 25% en peso del ácido orgánico.

2. Soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 1 **caracterizadas porque** tienen un pH de 3 más/menos una unidad de pH.

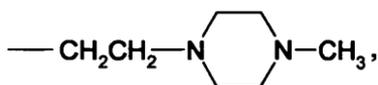
10 3. Soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2 **caracterizadas porque** la solución comprende además un colorante de la fórmula (II) y/o un colorante de la fórmula (III)



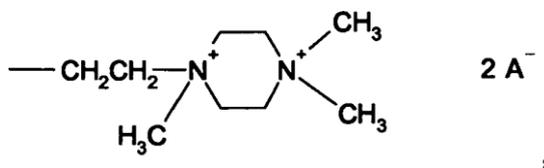
en la que

cada A es independientemente -NH- u -O-,

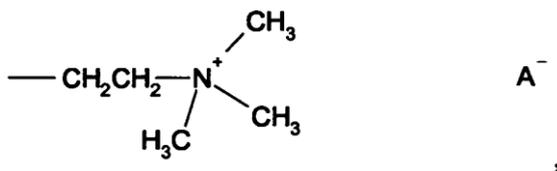
15 M<sub>5</sub> es



M<sub>6</sub> es

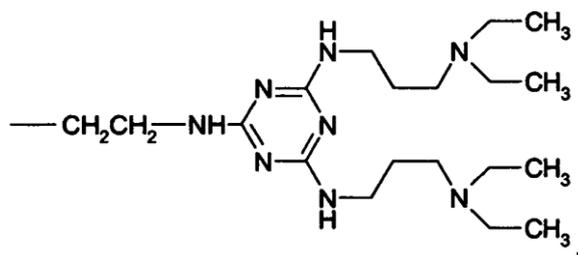


M<sub>7</sub> es

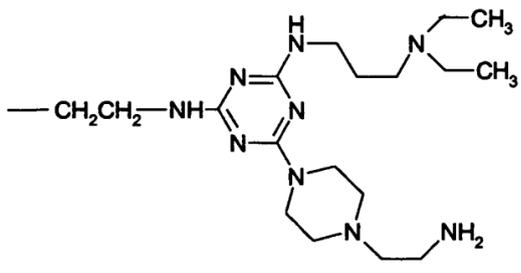


20

M<sub>8</sub> es



M<sub>9</sub> es



M<sub>10</sub> es  $-(CH_2)_2NH_2$

5 y

R<sub>a</sub> o R<sub>b</sub> tienen independientemente los significados de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub>

R<sub>1</sub> es H,

R<sub>2</sub> es

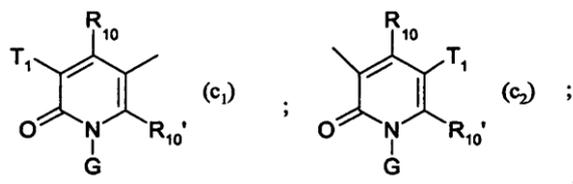


10 B es un grupo polivalente o átomo,

n' y n'' son números naturales y la suma total de n' y n'' es  $\geq 2$ ,

m es un número natural  $\geq 0$ ,

CC es un grupo que tiene la fórmula (c<sub>1</sub>) o (c<sub>2</sub>)

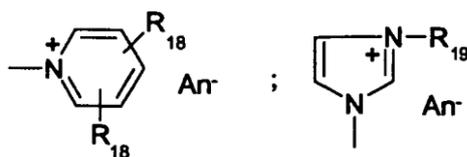


15 en las que

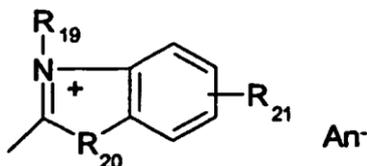
cada R<sub>10</sub> es independientemente H; alquilo C<sub>1-4</sub>; cicloalquilo C<sub>5-6</sub>; fenilo, bencilo o feniletilo,

cada R<sub>10'</sub> es independientemente H; -OH o alquilo C<sub>1-4</sub>

cada T<sub>1</sub> es independientemente H; -CN; -COOR<sub>15</sub>; CONR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>; SO<sub>2</sub>NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>;



o



G es H;  $-R_{11}NHR_{12}$  o  $-R_{11}NR_{13}R_{14}$ , donde

5  $R_{11}$  es alquilenos  $C_{1-6}$  o alquilenos  $C_{2-6}$ ,

$R_{12}$  y  $R_{13}$  son independientemente H; alquilo  $C_{1-6}$  no sustituido; alquilo  $C_{2-6}$  sustituido por OH, CN o halógeno; fenil-alquilo  $C_{1-3}$ , en donde el radical fenilo está opcionalmente sustituido una vez, dos veces o tres veces con sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste de cloro, alquilo  $C_{1-4}$  o alcoxi  $C_{1-4}$ ; cicloalquilo  $C_{5-6}$  no sustituido o cicloalquilo  $C_{5-6}$  sustituido una, dos o tres veces por grupos alquilo  $C_{1-4}$ ,

10  $R_{14}$  tiene el significado que para  $R_{12}$  o  $R_{13}$  o un átomo de hidrógeno,

$R_{15}$  es un radical alquilo  $C_{1-6}$  o un radical fenil-alquilo  $C_{1-3}$ ,

$R_{16}$  y  $R_{17}$  son independientemente H o un radical alquilo  $C_{1-4}$ ,

$R_{18}$  es independientemente en cada caso H; radical alquilo  $C_{1-4}$ ;  $-NR_{16}R_{17}-(CH_2)_{2-4}-NR_{16}R_{17}$  o  $-CONR_{16}R_{17}$ ,

$R_{19}$  es un radical alquilo  $C_{1-4}$  o un radical hidroxialquilo  $C_{1-4}$ ,

15  $R_{20}$  es -S- u -O-,

$R_{21}$  es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_{1-4}$  y

$An^-$  es un anión no coloreado,

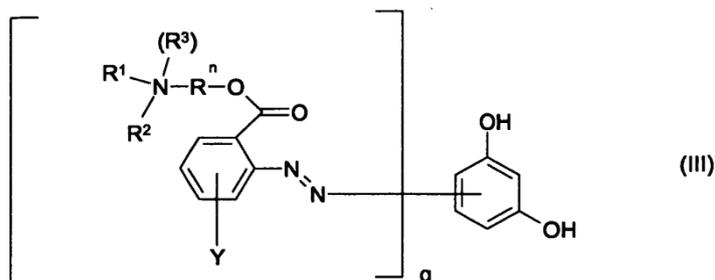
con la condición de que

(i) la suma total de  $n'$ ,  $n''$  y  $m$  es menor que el número de valencias de B,

20 (ii) cuando la suma total de  $n'$  y  $n'' = 2$ , entonces  $m \geq 1$ ,

(iii) cuando la suma total de  $n'$  y  $n'' = 3$  y  $A = NH$ , entonces  $m \geq 1$ ,

y/o



en la que

$R^1, R^2$  o  $R^3$  son independientemente H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $i-C_4H_9$ ,  $sec-C_4H_9$ ,

$R^n$  es  $-C_2H_4-$ ,  $-C_3H_6-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$  o  $-C_4H_6-$

Y es hidrógeno o nitro,

q es 1 o 2.

- 5 4. Un proceso para la producción de las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 1 **caracterizado porque** se filtra a través de membrana una solución o suspensión acuosa de al menos un colorante catiónico sin purificar, utilizando una membrana semipermeable, [en donde la ultrafiltración / diafiltración se realiza a una temperatura continuamente creciente hasta que se alcanzan no más de 35 grados Celsius] mediante la aplicación de una presión para remover sales y subproductos de síntesis que tienen pesos moleculares por debajo de 500 y un poco de agua hasta que la fracción de iones cloruro es a lo sumo equimolar con respecto al colorante de la fórmula (I).
- 10
5. Un proceso para la producción de las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 4 **caracterizado porque** el permeado es continua o intermitentemente reemplazado o complementado con agua o solución reguladora para que la concentración de colorante del permeado no cambie en más de un 20%.
- 15
6. Un proceso para la producción de las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 4 **caracterizado porque** la etapa de filtración por membrana de la solución o suspensión acuosa de al menos un colorante catiónico sin purificar de la fórmula (I), usando una membrana semipermeable, mediante la aplicación de una presión se realiza a un pH entre 5,5 y 6,5 y preferiblemente de 5,9 y 6,1, a una temperatura de entre 20 y 50 grados Celsius y preferentemente entre 30 y 35 grados Celsius.
- 20
7. Un proceso para la producción de las soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 4 **caracterizado porque**, en una etapa adicional, las soluciones colorantes de la presente invención se ajustan con un ácido a pH 3 más/menos una unidad de pH.
- 25
8. El uso de soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 1 para teñir y/o imprimir materiales celulósicos, especialmente papel y/o cartón y/o cartulina y/o para teñir o entintar madera.
- 30
9. El uso de soluciones acuosas concentradas de colorante líquido de color estable, estables durante el almacenamiento de acuerdo con la Reivindicación 1 para producir tintas y formulaciones para impresiones que no son de impacto, especialmente para impresión por inyección de tinta.