

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 996**

51 Int. Cl.:

C09B 67/22 (2006.01)

D06P 1/18 (2006.01)

C09B 67/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2006 PCT/EP2006/001978**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2006 WO06092329**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2006 E 06707408 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1858985**

54 Título: **Preparaciones de colorante líquidas de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico**

30 Prioridad:

04.03.2005 DE 102005010022

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

26.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
FREIHEITSSTRASSE 12
67149 MECKENHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, ROBERT;
DORNER, MICHAEL;
ADAMS, STEFAN;
BUCHHOLZ, OLIVER y
HEISER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 626 996 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

Preparaciones de colorante líquidas de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico

La invención se refiere a preparaciones de colorante líquidas de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico y su uso para la preparación de baños de colorante acuosos, en particular para la preparación de
5 baños de colorante para la coloración por pulverización de cuero.

En la preparación de cuero, en particular en la coloración por pulverización de cuero, se usan con frecuencia preparaciones de colorantes líquidas (con frecuencia designadas también como preparaciones de colorante líquidas) de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico, en particular de colorantes de complejos metálicos azoicos 1:2. Aplicados sobre la superficie del cuero, estos colorantes dan como resultado coloraciones
10 iguales de color intenso de la superficie de cuero (las denominadas coloraciones superiores), dado que estos colorantes debido a sus propiedades químicas muestran sólo una baja tendencia a penetrar el cuero. Dependiendo del campo de aplicación y de la técnica de aplicación se facilitan colorantes de complejos metálicos de este tipo en forma de soluciones madre concentradas, que se diluyen para la aplicación con disolvente, preferentemente sin embargo con una mezcla de predominantemente agua y disolventes miscibles con agua para dar un baño de color o un baño de pulverización. Las soluciones madre están constituidas por regla general por colorante, disuelto en un disolvente miscible con agua o mezcla de disolventes de disolventes miscibles con agua y eventualmente una baja proporción de agua y aditivos habituales. Como disolventes miscibles con agua se usan para ello sobre todo alcoholes de bajo peso molecular tal como metanol, etanol, isopropanol, glicoles, poliglicoles y sus monoéteres y monoésteres.

Dependiendo de la calidad del agua usada para la preparación del baño, en particular con agua dura, es decir agua que contiene iones Ca y Mg, se forman sin embargo durante y tras la dilución proporciones poco solubles en el baño de pulverización, que conducen a efectos indeseados en la coloración, sobre todo al denominado "bronceado". Esto se considera en la práctica mediante proporciones más altas de disolventes orgánicos en el baño. Debido a ello se reduce sin embargo en la aplicación el efecto de color intenso deseado en la superficie de cuero, dado que con más
25 disolvente se arrastra una gran parte del colorante en la matriz del cuero.

Una medida habitual para la mejora de la estabilidad de preparaciones de colorante líquidas de colorantes de este tipo y para la reducción del efecto de bronceado es el uso de co-solventes adecuados. Según esto se trata por regla general de aditivos miscibles de manera ilimitada con agua, en particular de lactamas tales como N-metilpirrolidona, N-alkil-amidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida así como N-alkilureas tales como tetrametilurea.
30 Los disolventes básicos para los colorantes son alcoholes, glicoles, poliglicoles en cada caso miscibles de manera ilimitada con agua, sus monoéteres, monoésteres miscibles de manera ilimitada con agua y sus mezclas así como carbonato de etileno y carbonato de propileno. Las amidas de ácidos carboxílicos N-alkiladas y lactamas, tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC) tienen sin embargo un elevado potencial tóxico y son por tanto indeseados por motivos de higiene del trabajo y de protección al consumidor. Además estos agentes son parcialmente no adecuados para mejorar de manera duradera la estabilidad de preparaciones de colorante de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico en la dilución con agua, en particular agua dura.

El documento DE-A 28 02 326 describe preparaciones de colorante líquidas concentradas, que además de un colorante comprende agua y/o un disolvente orgánico miscible con agua así como

- 40 - al menos un compuesto no iónico de acción hidrotópica, por ejemplo un producto de reacción de un alcohol C₁-C₆, de una monoalkil- o monoalkilolamina o de una polialquilpoliamina con óxido de propileno, un producto de reacción de un monoalcohol alifático con al menos 8 átomos de C y un óxido de alquileno, etc., presentando el producto de reacción un peso molecular en el intervalo de 2000 a 7000, y
- 45 - al menos otra parte constituyente que se selecciona entre tensioactivos aniónicos con estructura de poliéter y productos de reacción de un ácido graso con 1 a 2 mol de dietanolamina.

El documento EP-A 169 816 describe formulaciones líquidas de colorantes aniónicos, que contienen como disolvente un éter monoalquílico C₁-C₄ del propilenglicol o del butilenglicol y/o sus ésteres de ácidos monocarboxílicos C₁-C₄.

El documento EP 00 524 520 describe a su vez preparaciones de colorante líquidas para la coloración de cuero, que contienen además de uno o varios colorantes azoicos libres de metal ionógenos y/o colorantes azoicos y/o de azometina que contienen metal al menos un alcoxialcohol, al menos un disolvente seleccionado entre lactonas, lactamas y ureas cíclicas y agua.

El documento JP 10204346 describe composiciones de tinta para impresoras por chorro de tinta, que contienen un colorante, nitrocelulosa, un alcohol de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, ablandadores y
55 propilenglicolmonometiléter y/o propilenglicolmonoetiléter.

Las preparaciones de colorante líquidas descritas en el estado de la técnica no son completamente satisfactorias sin embargo en el caso de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico, en particular en el caso

de colorantes de complejos metálicos azoicos 1:2 libres de grupos ácido sulfónico y complejos metálicos, que llevan grupos ácido sulfónico, de ligandos de tetrapirrólo tales como porfirinas y ftalocianinas, en particular en cuanto a las intensidades de color conseguidas y la aparición de efectos de bronceado.

5 Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de facilitar preparaciones de colorante líquidas de colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico, en particular de preparaciones de colorante líquidas de colorantes de complejos metálicos azoicos 1:2 libres de grupos ácido sulfónico, que superen los inconvenientes del estado de la técnica, es decir que presenten una buena estabilidad en la dilución con agua, en particular con agua dura y al mismo tiempo reduzcan la aparición de efectos de bronceado y con las que puedan conseguirse altas intensidades de color.

10 Se encontró sorprendentemente que este objetivo se soluciona mediante las preparaciones de colorante líquidas descritas a continuación, que además de un colorante de complejo metálico A libre de grupos ácido sulfónico comprende una mezcla al menos de dos disolventes orgánicos y eventualmente agua, en las que la mezcla de disolventes contiene esencialmente

15 i) al menos un primer disolvente de fórmula general I definida a continuación, que presenta a 25 °C una solubilidad en agua superior a 100 g/l; y

ii) al menos un segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno, que presenta a 25 °C una solubilidad en agua inferior a 100 g/l.

20 De manera correspondiente a esto se refiere la presente invención a preparaciones de colorante líquidas de un colorante de complejo metálico A, que no presenta grupos ácido sulfónico, que comprenden al menos un colorante de complejo metálico orgánico y una mezcla de disolventes orgánicos así como eventualmente agua, en las que la mezcla de disolventes orgánicos contiene esencialmente, es decir en una cantidad de al menos el 90 % en volumen, en particular al menos el 95 % en volumen y especialmente en al menos el 99 % en volumen, con respecto a la cantidad total de disolventes orgánicos en la preparación de colorante líquida,

i) al menos un primer disolvente de fórmula general I

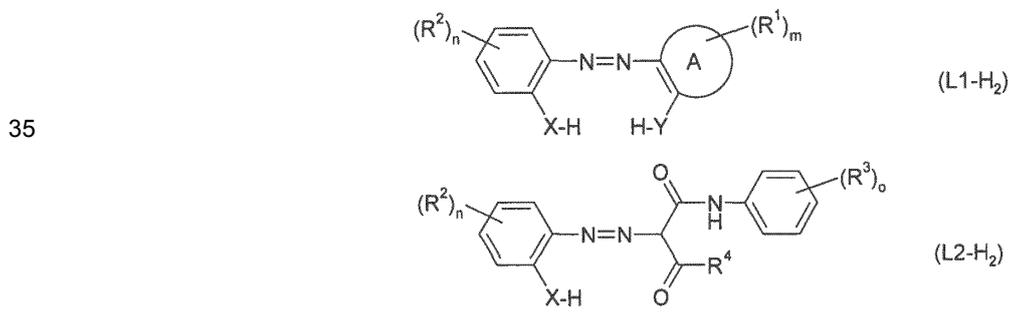


en la que k representa 1, 2 o 3, R representa alquilo C₁-C₆ y A representa 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo o 1,3-propanodiilo; en las que el disolvente de fórmula I presenta a 25 °C una solubilidad en agua superior a 100 g/l; y

ii) al menos un segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno, que presenta a 25 °C una solubilidad en agua inferior a 100 g/l,

30 en las que el colorante de complejo metálico A se selecciona entre ftalocianinas de cobre, que llevan de 2 a 4 sustituyentes, que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, y sus mezclas y

complejos metálicos 1:2 simétricos y asimétricos de colorantes mono- o diazoicos y sus mezclas, en los que el ligando libre del colorante de complejo metálico A se describe por las fórmulas L1-H₂ o L2-H₂



en las que

X-H y Y-H independientemente entre sí representan OH, NH₂ o COOH;

n, m y o independientemente entre sí representan 0, 1, 2 o 3;

40 A representa un resto aromático seleccionado entre fenilo, naftilo, piridilo y pirazolilo.

R¹ independientemente entre sí se selecciona(n) entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)-sulfonilamino, alquil(C₁-C₄)-carbonilamino, fenilo y fenilsulfonilamino, pudiendo presentar el resto fenilo de los dos grupos mencionados en último

- 5 lugar por su parte 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, pudiendo representar uno de los restos R¹ también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo, que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino;
- 10 R², R³ independientemente entre sí se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, NH₂, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino o uno de los restos R² o R³ puede representar también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo, que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino; y
- 15 R⁴ representa alquilo C₁-C₄.

20 Las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención son estables durante un espacio de tiempo mayor también a temperatura más alta y en la dilución con agua, en particular con agua dura, es decir agua que contiene iones magnesio y/o calcio, en particular en la dilución con agua con una dureza total (concentración de iones de metal alcalinotérreo por litro) de al menos 1,3 mmol/l, en particular al menos 2 mmol/l y especialmente > 2,5 mmol/l (que corresponde a una dureza del agua de al menos 7 °dH, en particular al menos 11 °dH y especialmente al menos 14 °dH) no muestran ninguna precipitación o ninguna precipitación notable. En la coloración de superficie de cuero tal como por ejemplo la coloración por pulverización conducen los baños acuosos, que se prepararon mediante dilución de las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención con agua, en particular con agua dura de una dureza del agua total > 1,3 mmol/l, en particular > 2 mmol/l y especialmente > 2,5 mmol/l, en menor medida a afectos de bronceado y/o coloraciones de color más profundo que las preparaciones de colorante líquidas comparables del estado de la técnica.

30 De manera correspondiente a esto se refiere la invención también al uso de la preparación de colorante líquida de acuerdo con la invención para la preparación de un baño de colorante acuoso, en particular para la preparación de un baño de color acuoso mediante dilución con agua dura, es decir agua con una dureza total de la menos 1,3 mmol/l, en particular al menos 2 mmol/l y especialmente > 2,5 mmol/l.

35 Aquí y a continuación, el término alquilo (así como los correspondientes grupos en alcoxi, alcoxilquilo, alquilsulfonilo, alquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo y alquilcarbonilamino) representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado. La designación C_n-C_m indica a este respecto el número de átomos de carbono del respectivo resto. De manera correspondiente a esto, alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₆ representan restos de hidrocarburo alifático con 1 a 4 o con 1 a 6 átomos de C, por ejemplo representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpropan-2-ilo y similares.

En los disolventes de fórmula I, R en particular representa alquilo C₁-C₄. La variable k representa en particular 2.

40 Ejemplos de disolventes de fórmula I son 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2-metoxipropan-1-ol, 1-metoxipropan-2-ol, 2-etoxipropan-1-ol, 1-etoxipropan-2-ol, 2-isopropoxipropan-1-ol, 1-isopropoxipropan-2-ol, 2-isobutoxipropan-1-ol, 1-isopropoxipropan-2-ol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol (= C₄H₉-(O-CH₂CH₂)₂-OH), 2-[2-(etoxietoxi)etoxi]etanol, 2-[2-(butoxietoxi)etoxi]etanol, dipropilenglicolmonometiléter (= CH₃-(O-C₃H₆)₂-OH) y dipropilenglicolmonoetiléter (= C₂H₅-(O-C₃H₆)₂-OH) así como mezclas de estos disolventes. Ejemplos de disolventes I preferentes son metoxipropanoles tales como 1-metoxipropan-2-ol, 2-metoxipropan-1-ol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, dipropilenglicolmonometiléter y dipropilenglicolmonoetiléter. Entre éstos se prefieren especialmente metoxipropanol, por ejemplo 1-metoxipropan-2-ol técnico, 2-(2-butoxietoxi)etanol y dipropilenglicolmonometiléter.

50 Los disolventes de fórmula I contenidos en las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención presentan a 25 °C una solubilidad en agua superior a 100 g/l y se seleccionan preferentemente entre aquellos compuestos que son completamente miscibles con agua a esta temperatura.

55 Aquí y a continuación ha de entenderse todas las indicaciones de cantidad de las partes constituyentes de las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención en porcentaje en peso como indicaciones de concentración, siempre que no se indique lo contrario. Esto significa que en su total, con respecto a todas las partes constituyentes de la preparación de colorante líquida, se añade hasta como máximo el 100 % en peso, pudiéndose atribuir pequeñas pérdidas del 100 % en peso (por regla general no más del 5 % en peso o el 1 % en peso) a mezclas insignificantes de otras partes constituyentes, que no son relevantes de la invención.

Por regla general contienen las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención el disolvente de fórmula I en una cantidad de al menos el 10 % en peso, con frecuencia al menos el 15 % o el 18 % en peso, por ejemplo en una cantidad del 15 % al 80 % en peso, o del 18 % al 80 % en peso. Preferentemente contienen las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención el disolvente de fórmula I en una cantidad del 20 % al 80 % en peso, en particular del 30 % al 70 % en peso y especialmente del 40 % al 60 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.

Como disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno se tienen en consideración básicamente todas las sustancias orgánicas de bajo peso molecular, es decir sustancias con un peso molecular ≤ 400 Dalton, con frecuencia ≤ 300 Dalton y en particular ≤ 250 Dalton, cuya solubilidad en agua a temperatura ambiente asciende a no más de 100 g/l, en particular no más de 90 g/l y especialmente no más de 80 g/l, y que presentan además de carbono e hidrógeno al menos 1, por ejemplo 1, 2 o 3 átomos de oxígeno. En particular se trata de compuestos que están constituidos exclusivamente por hidrógeno, oxígeno y carbono. A esto pertenecen en particular compuestos alifáticos y cicloalifáticos, que además de hidrógeno están constituidos por de 4 a 25 átomos de C, en particular de 4 a 20 átomos de C, especialmente de 4 a 15 átomos de C y 1, 2 o 3 átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno pueden encontrarse en forma de grupos éter, éster, hidroxilo o ceto. En el caso de estos disolventes puede tratarse de sustancias puras o de mezclas. Los disolventes de este tipo preferentes se seleccionan de los siguientes grupos a) a g):

a) n-butanol, isobutanol, alcoholes con al menos 5 átomos de C, en particular de 5 a 16 átomos de C y especialmente de 5 a 14 átomos de C tales como alcohol amílico, alcohol isoamílico, hexanoles tales como n-hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 2-etilhexanol, isononanol, n-nonanol, mezclas técnicas de alcoholes noílicos isoméricos, 2-propilheptanol, isotridecanol, mezcla técnica de isotridecanoles isoméricos, y similares;

b) cicloalcoholes con al menos 5 átomos de C en particular con 5 a 12 átomos de C tales como ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, 2-, 3- y 4-metilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol y similares;

c) cetonas alifáticas y cicloalifáticas con al menos 5 átomos de C, en particular con 5 a 12 átomos de C tales como dietilcetona, metilpropilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, metilciclohexanona, dimetilciclohexanona, 3,3,5-trimetilciclohexanona, isoforona y similares;

d) ésteres alquílicos C_2-C_{10} y ésteres cicloalquílicos C_5-C_{10} de ácidos carboxílicos C_1-C_4 alifáticos, en particular del ácido acético tales como acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de n-amilo, acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de ciclohexilo, acetato de 2-butoxietilo, así como los correspondientes propionatos y butiratos;

e) ésteres de compuestos I con ácidos carboxílicos C_1-C_4 alifáticos, en particular con ácido acético tales como acetato de butilglicol y acetato de butildiglicol;

f) dioles, en particular dioles alifáticos, con al menos 6 átomos de C en particular de 8 a 12 átomos de C tales como 2-etilhexano-1,3-diol y 2,4-dietiloctanodiol-1,5 así como mezclas de estos disolventes, por ejemplo mezclas técnicas tales como fracciones de punto de ebullición más alto de la hidroformilación de alquenos, tal como Oxoöl 740 (CAS 68551-11-1, partes constituyentes principales 2-etilhexano-1,3-diol y n-butanol) y Oxoöl 800 (CAS 68609-68-7, parte constituyente principal 2,4-dietiloctanodiol-1,5);

g) alcoholes aralifáticos con por regla general de 7 a 10 átomos de C, por ejemplo fenil- C_1-C_4 -alcoholes tales como alcohol bencílico, 1- o 2-feniletanol, 1-, 2- o 3-fenilpropanol o 1-metil-1-feniletanol y fenoxi- C_2-C_4 -alcoholes tales como 2-fenoxietanol, 2-fenoxipropan-1-ol y 3-fenoxipropan-1-ol.

Preferentemente contienen las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención el segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno en una cantidad del 1 % al 80 % en peso, en particular del 5 % al 70 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida. De acuerdo con una primera forma de realización contienen las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención el segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno en una cantidad del 1 % al 40 % en peso, en particular del 5 % al 30 % en peso y especialmente del 10 % al 25 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida. En esta forma de realización se selecciona el segundo disolvente en particular entre los disolventes mencionados anteriormente de los grupos a) a f). De acuerdo con una segunda forma de realización, las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención contienen el segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno en una cantidad del 25 % al 80 % en peso, en particular del 30 % al 75 % en peso y especialmente del 40 % al 70 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida. En esta forma de realización se selecciona el segundo disolvente en particular entre los disolventes mencionados anteriormente del grupo g).

Además, las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención pueden contener agua, en las que la proporción de agua de la preparación de colorante líquida no sobrepasa preferentemente el 30 % en peso y asciende por ejemplo a del 5 % al 30 % en peso, en particular del 10 % al 20 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida. En otra forma de realización asciende el contenido en agua preferentemente

a no más del 5 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.

Las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención contienen el colorante de complejo metálico A por regla general en una cantidad del 0,5 % al 30 % en peso, con frecuencia del 2 % al 30 % en peso, en particular del 5 % al 20 % en peso y especialmente del 8 % al 15 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida. En el cálculo de la proporción de colorante se toma por base el complejo metálico con posibles contraiones suponiendo una reacción completa en la preparación del colorante. Básicamente surte efecto la ventaja de acuerdo con la invención también con bajas concentraciones de colorante, por ejemplo en el intervalo del 0,5 % al 10 % en peso, con frecuencia del 1 % al 8 % en peso, en particular cuando se trata de colorantes de color intenso y/o poco solubles, por ejemplo de los complejos de ftalocianina-metal mencionados a continuación.

Como colorantes A se tienen en consideración de acuerdo con la invención ftalocianinas de cobre, que llevan de 2 a 4 sustituyentes, que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, y sus mezclas así como complejos de metal 1:2 simétricos y asimétricos de colorantes mono- o diazoicos y sus mezclas, en los que el ligando libre del colorante de complejo metálico A se describe por las fórmulas L1-H₂ o L2-H₂, es decir colorantes de complejos metálicos que no presentan grupos ácido sulfónico o bien grupos sulfonato aniónicos. Los colorantes de este tipo se disuelven mal o no son solubles en absoluto en agua debido a la falta de grupos ácido sulfónico o bien grupos sulfonato que facilitan la solubilidad. De manera condicionada por la preparación, los colorantes A usados en las preparaciones de colorante líquidas pueden contener bajas cantidades, por regla general sin embargo no más del 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de colorante en la preparación, de colorantes que contienen grupos ácido sulfónico, en particular cuando los colorantes presentan un grupo ácido sulfónico amidado. En el caso de los colorantes que contienen grupos ácido sulfónico se trata normalmente de impurezas contenidas en los colorantes A que resultan por ejemplo del material de partida usado para la preparación del colorante A.

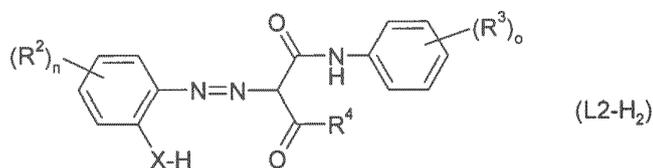
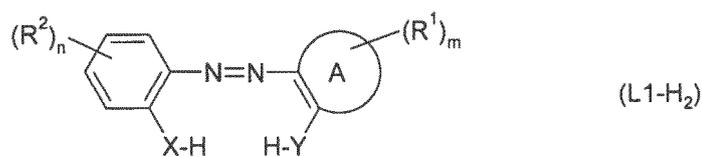
Los colorantes de complejos metálicos A pueden ser neutros o estar cargados, dependiendo la carga total del complejo naturalmente de la carga del catión metálico y del ligando y siendo habitualmente 0, -1 o -2, pudiendo ascender ésta en el caso de ligandos sustituidos con carboxilato con valores de pH altos por ejemplo pH > 8, en particular > 9 también a -2 o -3, dependiendo del número de grupos carboxilato. Los colorantes de complejos metálicos presentan entonces, por motivos de la electroneutralidad, contraiones como cationes. En el caso de los contraiones se trata en particular de iones de metal alcalino, especialmente de iones sodio o litio o de iones amonio tales como NH₄⁺, mono-, di-, tri- y tetra-alquil(C₁-C₄)-amonio, hidroxietilamonio, hidroxipropilamonio, bis(hidroxietil)amonio, bis(hidroxipropil)amonio, tris(hidroxietil)amonio, tris(hidroxipropil)amonio, bis(hidroxietil)-alquil(C₁-C₄)-amonio y bis(hidroxipropil)-alquil(C₁-C₄)-amonio.

En el caso de los colorantes de complejos metálicos se trata por regla general de complejos de moléculas de colorante que forman quelato, libres de grupos ácido sulfónico, que se seleccionan entre ftalocianinas de cobre que llevan 2 a 4 sustituyentes, que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, y sus mezclas así como complejos metálicos 1:2 simétricos y asimétricos de colorantes mono- y diazoicos y sus mezclas, en los que el ligando libre del colorante de complejo metálico A se describe por las fórmulas L1-H₂ o L2-H₂, con metales de transición de los grupos 6 a 12 del sistema periódico, por ejemplo del Cu, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Zn o Cd, en particular del Cr³⁺, Co³⁺ o Fe³⁺. Son adecuados también complejos con Cu²⁺. La proporción molar de metal de transición con respecto a la molécula de colorante en estos complejos de metal se encuentra habitualmente en el intervalo de 2:1 a 1:2. Por regla general se realiza en estos colorantes la complejación de los iones metálicos a través de grupos hidroxilo desprotonados, grupos carboxilo desprotonados, grupos amino desprotonados, grupos imino desprotonados, a través de átomos de nitrógeno, que están integrados en un sistema aromático de electrones π, o a través de grupos azoicos o grupos de azometina.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso del colorante A se trata de un complejo metálico 1:2 simétrico o asimétrico de un colorante mono- o diazoico o de mezclas de colorantes de este tipo. Un experto entiende por esto complejos metálicos de ligandos de quelato del grupo de colorantes monoazoicos orto-orto'-(o,o')-disustituidos o colorantes diazoicos o,o'-disustituidos con cationes metálicos polivalentes, por ejemplo cationes metálicos 2-, 3- o 4-valentes, en particular de cationes de metales de transición, por ejemplo Cr³⁺, Co³⁺ o Fe³⁺.

En el caso de complejos metálicos simétricos pueden describirse éstos por la fórmula general [ML₂]^k o en el caso de complejos metálicos asimétricos por la fórmula [MLL']^k, en las que L y L' representan ligandos de quelato de la serie de colorantes monoazoicos y diazoicos o,o'-disustituidos, que se seleccionan de acuerdo con la invención entre L1-H₂ y L2-H₂, M representa un catión metálico polivalente, por ejemplo 2-, 3- o 4-valente y en particular un catión de metal de transición, por ejemplo Cr³⁺, Co³⁺ o Fe³⁺, y k significa la carga total del complejo y asciende por regla general a -1.

De acuerdo con la invención pueden describirse los ligandos libres del colorante de complejo metálico A por las fórmulas L1-H₂ o L2-H₂:



en las que

- 5 X-H y Y-H independientemente entre sí representan OH, NH₂ o COOH, en los que X significa en particular OH o COOH e Y significa en particular OH;
- n, m y o independientemente entre sí representan 0, 1, 2 o 3;
- A representan un resto aromático seleccionado entre fenilo, naftilo, piridilo y pirazolilo y en particular se selecciona entre fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo y 4-pirazolilo,
- 10 R¹ independientemente entre sí se selecciona(n) entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, alquil(C₁-C₄)carbonilamino, fenilo y fenilsulfonilamino, pudiendo presentar el resto fenilo de los dos grupos mencionados en último lugar por su parte 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, pudiendo representar uno de los restos R¹ también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino;
- 15 R², R³ independientemente entre sí se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, NH₂, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino o uno de los restos R² o R³ puede representar también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino; y
- 20 R⁴ representa alquilo C₁-C₄, en particular representa metilo.
- 30 En particular, el grupo A(R¹)_m representa fenilo, fenilo-N=N-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo y 1-fenilo-3-metilpirazol-4-ilo, pudiendo presentar fenilo, naftilo y los grupos fenilo en fenil-3-metilpirazol-4-ilo y fenil-N=N-fenil 1 o 2 de los sustituyentes seleccionados entre halógeno, nitro, ciano, OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino.
- 35 La variable n representa en particular 0, 1 o 2. Los sustituyentes R¹ preferentes comprende nitro, cloro, ciano, OH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino.

Ejemplos de ligandos de fórmula L1-H₂ están en los compuestos L1-H₂-1 a L1-H₂-53 mencionados en la tabla A.

Tabla A: Ligandos de fórmula L1-H₂:

| L1-H ₂ | (R ²) _n | X-H | Y-H | A | (R ¹) _m |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|---------------|--|
| 1 | 4-NO ₂ | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 2 | 5-NO ₂ | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 3 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 4 | 5-NO ₂ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 5 | -- | CO ₂ H | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 3 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 4 | -- | CO ₂ H | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2-clorofenilo), 3-CH ₃ |
| 5 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2,5-diclorofenilo), 3-CH ₃ |
| 6 | 4-NO ₂ | OH | OH | fenilo | -- |
| 7 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | OH | fenilo | -- |
| 8 | 5-NO ₂ | OH | OH | fenilo | -- |
| 9 | -- | CO ₂ H | OH | fenilo | -- |
| 10 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | fenilo | -- |
| 11 | 4-NO ₂ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 12 | 5-(Ph-N=N)- | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 13 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | fenilo | 5-(2-cloro-4-nitrofenil-N=N)- |
| 14 | 4-NO ₂ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 15 | 3-NO ₂ ; 5-Cl | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 16 | 3-NO ₂ ; 5-Cl | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 17 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | NH ₂ | 1-naftilo | 8-OH |
| 18 | 5-NO ₂ | OH | NH ₂ | 1-naftilo | 8-OH |
| 19 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 20 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | fenilo | -- |
| 21 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 22 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | fenilo | -- |
| 23 | 4-NO ₂ | OH | NH ₂ | 1-naftilo | 8-OH |
| 24 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | NH ₂ | 1-naftilo | 8-OH |
| 25 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | fenilo | -- |
| 26 | 5-(Ph-N=N)- | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2-clorofenilo), 3-CH ₃ |
| 27 | 5-(Ph-N=N)- | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2,5-diclorofenilo), 3-CH ₃ |
| 28 | 5-(Ph-N=N)- | OH | OH | fenilo | -- |
| 29 | 5-(Ph-N=N)- | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 30 | 4-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | -- |

(continuación)

| L1-H ₂ | (R ²) _n | X-H | Y-H | A | (R ¹) _m |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-----|---------------|--|
| 31 | 5-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | -- |
| 32 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | -- |
| 33 | -- | CO ₂ H | OH | 2-naftilo | -- |
| 34 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | 2-naftilo | -- |
| 35 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | 2-naftilo | -- |
| 36 | 4-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 37 | 5-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 38 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 39 | -- | CO ₂ H | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 40 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 41 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | OH | 2-naftilo | 5-Cl, 8-Cl |
| 42 | 5-Cl | OH | OH | fenilo | -- |
| 43 | 5-Cl | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2-clorofenilo), 3-CH ₃ |
| 44 | 5-Cl | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-(2,5-diclorofenilo), 3-CH ₃ |
| 45 | 5-Cl | OH | OH | pirazol-4-ilo | 1-fenilo, 3-CH ₃ |
| 46 | 5-Cl | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 47 | 5-NO ₂ | OH | OH | 1-naftilo | 8-(NH-SO ₂ -CH ₃) |
| 48 | 5-NO ₂ | OH | OH | 1-naftilo | 8-(NH-CO-CH ₃) |
| 49 | 5-NO ₂ | OH | OH | fenilo | 5-(2-cloro-4-nitrofenil-N=N)- |
| 50 | 5-(2-OCH ₃ -Ph-N=N)- | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 51 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | 1-naftilo | -- |
| 52 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | 1-naftilo | 8-(NH-SO ₂ -CH ₃) |
| 53 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | OH | 1-naftilo | 8-(NH-CO-CH ₃) |

Ejemplos de ligandos de fórmula L2-H₂ están en los compuestos L2-H₂-1 a L2-H₂-20 mencionados en la tabla B.

Tabla B: Ligandos de fórmula L2-H₂:

| L2-H ₂ | (R ²) _n | X-H | R ⁴ | (R ³) _o |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|
| 1 | 4-NO ₂ | OH | CH ₃ | -- |
| 2 | 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | -- |
| 3 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | -- |
| 4 | 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | -- |
| 5 | -- | CO ₂ H | CH ₃ | -- |

(continuación)

| L2-H ₂ | (R ²) _n | X-H | R ⁴ | (R ³) _o |
|-------------------|--|-------------------|-----------------|--------------------------------|
| 6 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | CH ₃ | -- |
| 7 | 5-(Ph-N=N)- | OH | CH ₃ | -- |
| 8 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | CH ₃ | -- |
| 9 | 5-Cl | OH | CH ₃ | -- |
| 10 | 5-(SO ₂ -NH-(2-CO ₂ H-fenilo)) | OH | CH ₃ | -- |
| 11 | 4-NO ₂ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 12 | 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 13 | 3-NO ₂ , 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 14 | 5-NO ₂ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 15 | -- | CO ₂ H | CH ₃ | 2-Cl |
| 16 | 5-SO ₂ -NH ₂ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 17 | 5-(Ph-N=N)- | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 18 | 5-SO ₂ -NHCH ₃ | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 19 | 5-Cl | OH | CH ₃ | 2-Cl |
| 20 | 5-(SO ₂ -NH-(2-CO ₂ H-fenilo)) | OH | CH ₃ | 2-Cl |

5 Ejemplos de complejos metálicos 1:2 preferentes de acuerdo con la invención son en particular los complejos simétricos de fórmula [(L1)₂Cr]¹⁻ y [(L1)₂Co]¹⁻, en la que L1 representa un ligando que se deriva de los ligandos libres L1-H₂.1 a L1-H₂.53 mencionados en la tabla A.

Ejemplos de complejos metálicos 1:2 preferentes de acuerdo con la invención son en particular también los complejos asimétricos de fórmula [(L1)(L1')Cr]¹⁻ y [(L1)(L1')Co]¹⁻, en la que L1 y L1' representan dos ligandos distintos, que se derivan de los ligandos libres L1-H₂.1 a L1-H₂.53 mencionados en la tabla A.

10 Ejemplos de complejos metálicos 1:2 preferentes de acuerdo con la invención son en particular también los complejos asimétricos de fórmula [(L1)(L2)Cr]¹⁻ y [(L1)(L2)Co]¹⁻, en la que L1 representa un ligando que se deriva de un ligando libre L1-H₂.1 bis L1-H₂.53 mencionado en la tabla A y L2 representa un ligando que se deriva de un ligando libre L2-H₂.1 bis L2-H₂.20 mencionado en la tabla B.

15 Los colorantes de complejos metálicos A se conocen o pueden prepararse en analogía a procedimientos conocidos del estado de la técnica. Los complejos metálicos de colorantes mono- y diazoicos y su preparación se describen por ejemplo en los documentos DE-A 26 33 154, DE 28 02 326, EP-A 19 152, EP-A 24 609 y EP-A 524 520.

20 De acuerdo con una segunda forma de realización preferente de la invención, en el caso del colorante A se trata de un complejo metálico de una ftalocianina de cobre libre de grupos ácido sulfónico, que lleva de 2 a 4 sustituyentes que se selecciona entre grupos sulfonilo amidados, o se trata de mezclas de ftalocianinas de cobre libres de grupos ácido sulfónico, que llevan de 2 a 4 sustituyentes que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, con otros colorantes de complejos metálicos libres de grupos ácido sulfónico. Para la mejora de su solubilidad presentan estos complejos de ftalocianina-metal de acuerdo con la invención de 2 a 4 sustituyentes en los átomos de carbono del ligando de ftalocianina. De acuerdo con la invención, en el caso del complejo de ftalocianina-metal se trata de una ftalocianina de cobre, que lleva de 2 a 4 sustituyentes que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, en particular entre mono- o di-alquil(C₁-C₁₀)-aminosulfonilo, tal como N-(n-butil)aminosulfonilo o N-(2-etilhexil)aminosulfonilo, mono- o bis-((di-alquil(C₁-C₄)-amino)-alquil(C₁-C₄))aminosulfonilo tal como N-(3-(dimetilamino)propil)aminosulfonilo, mono- o bis-(alquiloxi(C₁-C₁₀)-alquil(C₁-C₄))aminosulfonilo tal como N-(3-(isopropiloxi)propil)aminosulfonilo, N-(3-(2-etilhexiloxi)propil)aminosulfonilo, N-(2-(isopropiloxi)propil)aminosulfonilo o N-(2-(2-etilhexil)propil)aminosulfonilo, etc. Ejemplos son en particular ftalocianina de cobre que presenta 2 grupos N-(n-butil)aminosulfonilo y 2 grupos N-(2-etilhexil)aminosulfonilo, ftalocianina de cobre que presenta 3 grupos N-(3-(2-

etilhexiloxi)propil)aminosulfonilo, ftalocianina de cobre que presenta 4 grupos N-(3-(2-etilhexiloxi)propil)aminosulfonilo, ftalocianina de cobre que presenta 4 grupos N-(3-(isopropiloxi)propil)aminosulfonilo, ftalocianina de cobre que presenta 3 grupos N-(3-(dimetilamino)propil)-aminosulfonilo.

5 Las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención se caracterizan por una estabilidad mejorada en la dilución con agua y en particular con agua dura. Éstas son adecuadas por tanto en especial medida para la preparación de baños de color acuosos, dado que en la preparación del baño mediante dilución de las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención con agua es menos problemática la dureza del agua usada para la dilución que en las preparaciones de colorante líquidas del estado de la técnica.

10 Las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención pueden usarse en principio para la preparación de baños de color acuosos discrecionales. Las ventajas de acuerdo con la invención surten efecto sin embargo en particular en la coloración de superficie de cuero y especialmente en la coloración por pulverización de cuero, dado que debido a la estabilidad en agua dura mejorada se reduce la formación de partes constituyentes insolubles en el baño acuoso, de modo que se reducen o incluso se evitan efectos de bronceado y son posibles coloraciones de superficie de color intenso. De manera correspondiente, una forma de realización preferente de la invención se refiere al uso de preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención para la preparación de un baño acuoso para la coloración de superficie y en particular para la coloración por pulverización de cuero.

15 La invención se refiere además a un procedimiento para la coloración de sustratos, en particular de cuero, y especialmente un procedimiento para la coloración de superficie de cuero mediante aplicación de un baño de color acuoso, que se preparó mediante dilución de una formulación de colorante líquida de acuerdo con la invención con agua, especialmente con agua dura. En una forma de realización especialmente preferente se refiere la invención a un procedimiento para la coloración de superficie de cuero mediante aplicación por pulverización de un baño de color así preparado.

20 El experto conoce de manera suficiente procedimientos de color para cuero y otros sustratos usando baños de color acuosos, para cuero por ejemplo por "Bibliothek des Leders" tomo 5 (Das Färben von Leder) [1987] Umschau Verlag; "Leather Technicians Handbook", 1983, de J. H. Sharpouse, publicado por Leather Producers Association; y "Fundamentals of Leather Manufacturing", 1993, de E. Heidemann, publicado por Eduard Roether KG.

25 Los baños de color acuosos pueden contener, dependiendo del tipo de aplicación y del sustrato que va a colorearse, coadyuvantes habituales, en el caso de la coloración de cuero por ejemplo agentes para el ajuste del valor de pH, agentes engrasantes, curtiertes, recurtientes, agentes de hidrofobización, agentes de fijación, agentes de penetración y aglutinantes en las cantidades habituales para ello. En el caso de la coloración de superficie preferente de acuerdo con la invención puede contener el baño de color acuoso (caldo de pulverización) normalmente además de los colorantes y disolventes mencionados anteriormente otras partes constituyentes. A esto pertenecen otros disolventes miscibles con agua, agentes para el ajuste del valor de pH, por ejemplo ácidos y/o bases orgánicos, además coadyuvantes de penetración, agentes de hidrofobización, aglutinantes de polímeros naturales o sintéticos, solubles en agua o insolubles en agua así como reticuladores reactivos. Además pueden contener estos eventualmente agentes engrasantes, recurtientes y/o agentes de fijación catiónicos. La proporción de coadyuvantes de este tipo en el baño puede ascender a un múltiplo del colorante.

30 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden colorearse básicamente todos los tipos de cuero, es decir productos semiacabados no recurtidos tales como cuero curtido con óxido de metal (wet-blue en caso de curtido con óxido de cromo y wet-white en caso de curtido con óxido de aluminio) y cuero curtido de manera orgánica, por ejemplo con aldehído (wet-white) o cuero curtido de manera vegetal, así como productos semiacabados recurtidos tales como costra o cuero en costra.

35 La coloración se realiza en los dispositivos y aparatos habituales para el tipo de aplicación, en el caso de la coloración por pulverización por ejemplo en el funcionamiento manual o en instalaciones por medio de dispositivos pulverizadores para líquidos, por ejemplo por medio de pistolas pulverizadoras de pulverización por aire comprimido (*air atomizing*), pistolas HVLP (*high volume low pressure*) o por medio de dispositivos para la pulverización sin aire. La aplicación se realiza habitualmente a temperaturas en el intervalo de la temperatura ambiente, por ejemplo de 10 a 50 °C. A continuación se realizará por regla general un secado, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C.

40 Las preparaciones de colorante líquidas de acuerdo con la invención, en particular aquéllas con un bajo contenido en agua son adecuadas además de manera ventajosa para la preparación de formulaciones de laca, en particular para la preparación de formulaciones de laca a base de disolventes.

Los siguientes ejemplos y ejemplos de comparación sirven para la explicación adicional de la invención.

Colorantes:

55 Colorante A: mezcla de complejos de cromo 1:2 simétricos y asimétricos del ligando L1-H₂.1 y L1-H₂.2 de la tabla A, preparado de manera análoga al documento DE 2918634 mediante diazotización de una mezcla de 2-amino-5-nitrofenol y 2-amino-4-nitrofenol, acoplamiento en β-naftol y posterior cromación con sales de cromo-III.

Solución en butildiglicol (2-(2-butoxi)etanol).

Colorante B: complejo de cobalto 1:2 simétrico del ligando L1-H₂.2 de la tabla A, preparado de manera análoga al documento DE 2918634 mediante diazotización de 2-amino-5-nitrofenol, acoplamiento en β-naftol y posterior metalización con CoCl₂·6 H₂O. Solución en butildiglicol o dipropilenglicolmonometiléter.

- 5 Colorante C: complejo de cromo 1:2 asimétrico de los ligandos L1-H₂.5 y L1-H₂.11 de la tabla 1, preparado de manera análoga al documento DE 2918634 mediante diazotización de una mezcla de 2-amino-5-nitrofenol con ácido antranílico (proporción en mol 1:1), acoplamiento en β-naftol y posterior cromación con sales de cromo-III. Solución en butildiglicol o dipropilenglicol-monometiléter.

Colorante D: tris-(3-dimetilaminopropil)amida del ácido (ftalocianina de cobre)-trisulfónico habitual en el comercio.

10 I. Preparaciones de colorante líquidas:

1.1 Preparaciones de colorante líquidas del colorante A

La solución del colorante A en butildiglicol se ajusta con el respectivo disolvente o bien mezcla de disolventes de acuerdo con la tabla 1, agua completamente desalinizada y eventualmente solución acuosa al 20 % de hidróxido de sodio hasta una concentración habitual, estable en almacenamiento y un valor de pH de aproximadamente 8.

15 1.2 Preparaciones de colorante líquidas del colorante B

La solución del colorante B en butildiglicol o en dipropilenglicolmonometiléter se ajusta con el respectivo disolvente o bien mezcla de disolventes de acuerdo con la tabla 1, agua completamente desalinizada y eventualmente solución acuosa al 20 % de hidróxido de sodio hasta una concentración habitual, estable en almacenamiento y un valor de pH de aproximadamente 8.

20 1.3 Preparaciones de colorante líquidas del colorante C

La solución del colorante C en butildiglicol o en dipropilenglicolmonometiléter se ajusta con el respectivo disolvente o bien mezcla de disolventes de acuerdo con la tabla 1, agua completamente desalinizada y eventualmente solución acuosa al 20 % de hidróxido de sodio hasta una concentración habitual, estable en almacenamiento y un valor de pH de aproximadamente 8.

25

Tabla 1:

| Ejemplo | Colorante | | Disolvente I | | Disolvente | | Agua [%] |
|------------------|-----------|-----|--------------|-----|--|-----|-------------|
| | Tipo | [%] | tipo | [%] | tipo | [%] | |
| V1 ⁵⁾ | A | 12 | BDG | 35 | PM+NMP 3:1 ¹⁾ | 40 | 13 |
| V2 | A | 12 | BDG | 75 | -- | -- | 13 |
| 1 | A | 12 | BDG | 55 | 2-propilheptanol | 20 | 20 |
| 2 | A | 12 | BDG | 55 | tridecanol | 20 | 20 |
| 3 | A | 12 | BDG | 55 | acetato de 2-etilhexilo | 20 | 20 |
| 4 | A | 12 | BDG | 55 | Nonanol N ²⁾ | 20 | 20 |
| 5 | A | 12 | BDG | 55 | 2-etilhexanol | 20 | 20 |
| 6 | A | 12 | BDG | 55 | n-butanol | 20 | 20 |
| 7 | A | 12 | BDG | 55 | iso-butanol | 20 | 20 |
| 8 | A | 12 | BDG | 55 | acetato de iso-butilo | 20 | 20 |
| 9 | A | 12 | BDG | 55 | ciclohexanona | 20 | 20 |
| 10 | A | 12 | BDG | 55 | acetato de butilglicol ³⁾ | 20 | 20 |
| 11 | A | 12 | BDG | 55 | acetato de butildiglicol ⁴⁾ | 20 | 20 |
| V3 | A | 12 | BDG | 35 | PM +NMP 3:1 ¹⁾ | 40 | 20 |

ES 2 626 996 T3

(Continuación)

| Ejemplo | Colorante | | Disolvente I | | Disolvente | | Agua [%] |
|---------|-----------|------|--------------|------|---------------------------|-----|-------------|
| | Tipo | [%] | tipo | [%] | tipo | [%] | |
| V4 | A | 12 | BDG | 68 | -- | -- | 20 |
| V5 | A | 12 | BDG | 48 | butilglicol | 20 | 20 |
| V6 | A | 12 | BDG | 48 | NMP | 20 | 20 |
| V7 | A | 12 | BDG | 48 | PC | 20 | 20 |
| V8 | A | 12 | BDG | 48 | PC + EC 1:1 ¹⁾ | 20 | 20 |
| 12 | A | 12 | BDG | 48 | Oxoöl 740 | 20 | 20 |
| 13 | A | 12 | BDG | 48 | Oxoöl 800 | 20 | 20 |
| V9 | A | 12 | BDG | 75 | -- | -- | 13 |
| V10 | A | 9 | BDG | 56 | alcohol de diacetona | 25 | 10 |
| 14 | A | 9 | BDG | 56 | 2-propilheptanol | 25 | 10 |
| 15 | A | 9 | BDG | 56 | acetato de 2-etilhexilo | 25 | 10 |
| 16 | A | 9 | BDG | 56 | acetato de n-butilo | 25 | 10 |
| 17 | A | 9 | BDG | 56 | 2-etilhexanol | 25 | 10 |
| V11 | A | 9 | BDG | 27 | PM+NMP+DAA 22:7:25 1) | 54 | 10 |
| V12 | B | 12 | BDG | 75 | -- | -- | 13 |
| V13 | B | 9 | BDG | 56 | alcohol de diacetona | 25 | 10 |
| 18 | B | 9 | BDG | 56 | 2-propilheptanol | 25 | 10 |
| 19 | B | 9 | BDG | 56 | acetato de n-butilo | 25 | 10 |
| 20 | B | 9 | BDG | 56 | 2-etilhexanol | 25 | 10 |
| V14 | B | 9 | BDG | 75 | -- | -- | 13 |
| V15 | B | 9 | DPM | 75 | -- | -- | 13 |
| 21 | B | 9 | DPM | 56 | acetato de n-butilo | 25 | 10 |
| 22 | B | 9 | DPM | 56 | 2-etilhexanol | 25 | 10 |
| V16 | C | 14 | BDG | 73 | -- | -- | 13 |
| V17 | C | 14 | DPM | 73 | -- | -- | 13 |
| 23 | C | 10,5 | DPM | 54,5 | acetato de n-butilo | 25 | 10 |
| 24 | C | 10,5 | DPM | 54,5 | 2-etilhexanol | 25 | 10 |

1) proporción en peso
2) nonanol N: mezcla de alcoholes noñlicos primarios isoméricos (n.º de reg CAS 68515-81-1)
3) éster de ácido acético del 2-butoxi-etanol
4) éster de ácido acético del 2-(2-butoxi-etoxi)-etanol
5) V = ejemplo de comparación

Abreviaturas:

- PM: 1-metoxipropanol-2
- NMP: N-metilpirrolidona
- DAA: alcohol de diacetona (= 2-oxo-4-hidroxi-4-metilpentano)
- 5 BDG: butildiglicol
- DPM: dipropilenglicolmonometiléter
- PC: carbonato de propileno
- EC: carbonato de etileno

1.4 Preparaciones de colorante líquidas del colorante D

- 10 La solución del colorante D en el disolvente I indicado en la tabla 2 se mezcla con el respectivo disolvente o bien mezcla de disolventes II de acuerdo con la tabla 2 y eventualmente agua completamente desalinizada. En los ejemplos V19 y 25 a 29 resulta el agua de los disolventes usados. Todas las indicaciones de % en la tabla 2 son % en peso.

Tabla 2

| Ejemplo | Colorante | | Disolvente I | | Disolvente | | Agua |
|---|-----------|-----|----------------|------|---------------|-----|------|
| | Tipo | % | tipo | % | tipo | % | % |
| V18 | D | 3 | PM | 75 | ácido acético | 0,5 | 21,5 |
| V19 | D | 3 | etilenglicol | 95,8 | | | 1,2 |
| 25 | D | 1,5 | BDG | 50 | BzOH | 48 | 0,5 |
| 26 | D | 1,5 | BDG | 50 | PhO-EO-H | 48 | 0,5 |
| 27 | D | 2 | BDG | 33,3 | BzOH | 64 | 0,67 |
| 28 | D | 2 | BDG | 33,3 | PhO-EO-H | 64 | 0,67 |
| 29 | D | 1,5 | BDG/Tri-EG 1:1 | 50 | PhO-EO-H | 48 | 0,5 |
| PM: 1-metoxipropanol-2 BDG: butildiglicol EG: etilenglicol Tri-EG: trietilenglicol Bz-OH: alcohol bencílico PhO-EO-H: 2-fenoxietanol | | | | | | | |

15

II. Ejemplos de aplicación

Partiendo de las soluciones madre se preparan mezclas de pulverización según las siguientes fórmulas:

A

- 75 partes de solución madre
- 20 325 partes de 1-metoxipropanol-2 (tecn.)
- 600 partes de agua CD, completamente desalinizada según procedimientos habituales

B

- 100 partes de solución madre
- 200 partes de 1-metoxipropanol-2 (tecn.)
- 25 700 partes de agua dura

El agua dura se prepara mediante disolución de 260,0 mg de CaCl₂ x 6 H₂O y 145,4 mg de MgSO₄ x 7 H₂O en agua destilada para obtener 100 ml de solución y dilución con agua destilada hasta 500 ml de solución.

- 30 Se usa cuero vacuno al cromo no coloreado, convencional para la coloración por pulverización y se aplica con ayuda de pistolas pulverizadoras habituales y concretamente en cada caso aprox. 4,5 g de baño de pulverización por pieza de cuero DINA6. El cuero se seca a temperatura ambiente y no se evalúa, o bien se mide colorimétricamente hasta secado completo (tras al menos 1 día).

La evaluación tras el “efecto de bronceado” se realiza visualmente:

Nota

- 5 = ninguno
- 4 = débil
- 3 = moderado
- 2 = medio
- 1 = fuerte

La evaluación del efecto de color (intensidad de color de la coloración) se realiza con ayuda de la diferencia de la luminosidad L*, o bien dL* (sistema CIELAB) según la norma DIN 6174:1979-01 en comparación con una muestra de referencia: - cuanto menos sea el valor (dL* negativo con respecto a una coloración de comparación), más intensa, más profunda es la coloración.

A partir de las intensidades de color y efectos de bronceado conseguidos en cada caso para el procedimiento A y procedimiento B se determinan puntos de ventaja VP para cada preparación de colorante líquida. Para ello se procede de modo que se realiza por serie en cada caso al menos 2 coloraciones de comparación con preparaciones de colorante no de acuerdo con la invención. El peor valor en cada caso de una serie (la profundidad de color más baja, bronceado más intenso) recibe en cada caso el valor “0”. Una mejora notable en una propiedad asciende a 1 punto de ventaja, una clara mejora a 2 puntos de ventaja. A continuación se suman los puntos de ventaja de la muestra de todas las propiedades evaluadas.

Los resultados de las coloraciones están recopilados en la tabla 3.

Tabla 3

| Formulación de colorante líquida de ejemplo | Aplicación A | | Aplicación B | | VP |
|---|--------------------|------|--------------------|------|----|
| | Efec. de bronceado | dL | Efec. de bronceado | dL | |
| V1 (ref) | 5 | 0,0 | 4 | 0 | 1 |
| V2 | 5 | 6,1 | 5 | 2,6 | 2 |
| 1 | 5 | -1,0 | 5 | -5,4 | 6 |
| 2 | 5 | -1,3 | 5 | -4,8 | 6 |
| 3 | 5 | -0,7 | 5 | -3,5 | 6 |
| 4 | 5 | 3,3 | 5 | -6,8 | 5 |
| 5 | 5 | 3,0 | 5 | -5,9 | 5 |
| 6 | 5 | -0,6 | 5 | -1,9 | 6 |
| 7 | 5 | 0,1 | 5 | -2,6 | 5 |
| 8 | 5 | -0,4 | 3 | -1,6 | 4 |
| 9 | 5 | 1,7 | 5 | -2,5 | 5 |
| 10 | 5 | 4,4 | 5 | -3,3 | 5 |
| 11 | 5 | 5,9 | 5 | 1,2 | 4 |
| | | | | | |
| V3 (ref) | 5 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| V4 | 5 | 1,8 | 5 | -0,8 | 4 |
| V5 | 5 | 5,2 | 5 | -1,0 | 4 |
| V6 | 5 | 3,1 | 3 | -0,7 | 2 |
| V7 | 5 | 1,7 | 3 | -0,4 | 2 |

ES 2 626 996 T3

(Continuación)

| Formulación de colorante líquida de ejemplo | Aplicación A | | Aplicación B | | VP |
|---|--------------------|------|--------------------|------|----|
| | Efec. de bronceado | dL | Efec. de bronceado | dL | |
| V8 | 5 | 3,1 | 5 | -1,4 | 4 |
| 12 | 5 | 3,9 | 5 | -0,3 | 4 |
| 13 | 5 | 6,8 | 5 | -1,1 | 4 |
| | | | | | |
| V9 | 5 | 0 | 5 | 0 | 2 |
| V10 | 5 | -0,2 | 4,5 | -1,4 | 4 |
| 14 | 5 | -1,5 | 5 | -4,0 | 6 |
| 15 | 5 | -3,0 | 5 | -1,2 | 6 |
| 16 | 5 | -4,7 | 4,5 | -4,0 | 6 |
| 17 | 5 | -3,4 | 5 | -3,6 | 6 |
| V11 | 5 | -6,0 | 1 | 4,9 | 2 |
| | | | | | |
| V12 | 5 | 0 | 1 | 0 | 2 |
| V13 | 5 | 1,8 | 2 | 2,2 | 0 |
| 18 | 5 | 2,8 | 3 | 0,4 | 2 |
| 19 | 5 | -1,6 | 4 | -2,4 | 6 |
| 20 | 5 | 3,8 | 4 | -5,5 | 4 |
| | | | | | |
| V14 | 5 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| V15 | 5 | -3,6 | 1 | 1,5 | 2 |
| 21 | 5 | -3,7 | 3 | -0,9 | 5 |
| 22 | 5 | -1,7 | 3 | 0,7 | 3 |
| | | | | | |
| V16 | | 0 | | 0 | 0 |
| V17 | | -1,9 | | -2,8 | 4 |
| 23 | | -1,5 | | -2,1 | 4 |
| 24 | | 2,1 | | -5,6 | 2 |

Partiendo de la formulación de colorante líquida de los ejemplos V18, V19 y 25 a 29 se prepararon las siguientes lacas C o bien los siguientes caldos de pulverización D:

5 Laca C:

1,25 g de solución de colorante
3,75 g de acetato de isobutilo

10,0 g de laca brillante Corial AW

Caldo de pulverización D:

- 5
1 g de solución de colorante
4,6 g de Solvenon PM
8,4 g de agua CD
se mezclan y se pulverizan con una pistola de pulverización sobre cuero en costra no coloreado y se seca

10 Para el estudio de las propiedades de laca se puso laca C con un aparato de extensión Erichsen con 200 µm de la anchura de hendidura sobre cartón de impresión artística blanco y se secó. La compatibilidad de la solución de colorante con la formulación de laca está recopilada en la tabla 4 y se evaluó visualmente debido al aspecto de la superficie lacada.

15 En analogía al procedimiento descrito anteriormente se aplican los caldos de pulverización D con ayuda de pistolas de pulverización habituales sobre cuero en costra no coloreado, convencional y concretamente en cada caso aprox. 4,5 g de baño de pulverización por pieza de cuero DINA6. El cuero se seca a temperatura ambiente y no se evalúa visualmente hasta el secado completo (tras al menos 1 día), debido al aspecto del cuero coloreado. Los resultados están resumidos en la tabla 4.

La evaluación se realizó en cada caso según las siguientes escalas

- 20 -- fuerte incompatibilidad
- incompatible, aplicación inútil
0 aplicación útil, defectos visibles
+ aplicación buena, defectos apenas visibles
++ aplicación muy buena, ningún defecto visible

Tabla 4:

| Formulación de colorante líquida del ejemplo | Resultado de aplicación (compatibilidad) | |
|--|--|-------------|
| | en la laca | sobre cuero |
| V18 | -- | ++ |
| V19 | -- | -- |
| 25 | 0 | + |
| 26 | 0 | + |
| 27 | 0 | + |
| 28 | 0 | + |
| 29 | ++ | ++ |

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones de colorante líquidas de un colorante de complejo metálico A, que no presenta grupos ácido sulfónico, que comprenden al menos un colorante de complejo metálico orgánico y una mezcla de disolventes orgánicos así como eventualmente agua, en las que la mezcla de disolventes orgánicos contiene esencialmente

5 i) al menos un primer disolvente de fórmula general I

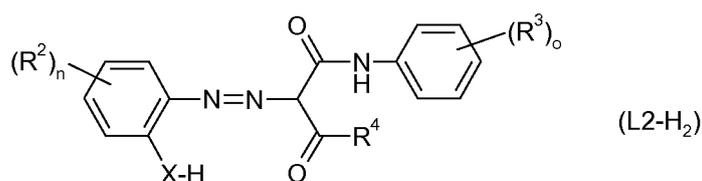
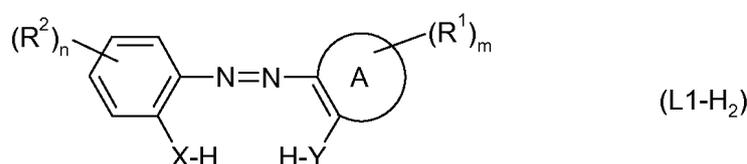


en la que k representa 1, 2 o 3, R representa alquilo C₁-C₆ y A representa 1,2-etanodiílo, 1,2-propanodiílo o 1,3-propanodiílo; en las que el disolvente de fórmula I presenta a 25 °C una solubilidad en agua superior a 100 g/l; y

10 ii) al menos un segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno, que presenta a 25 °C una solubilidad en agua inferior a 100 g/l,

en las que el colorante de complejo metálico A se selecciona entre ftalocianinas de cobre, que llevan de 2 a 4 sustituyentes, que se seleccionan entre grupos sulfonilo amidados, y sus mezclas y

15 complejos metálicos 1:2 simétricos y asimétricos de colorantes mono- o diazoicos y sus mezclas, en los que el ligando libre del colorante de complejo metálico A se describe mediante las fórmulas L1-H₂ o L2-H₂



en las que

20 X-H e Y-H independientemente entre sí representan OH, NH₂ o COOH;

n, m y o independientemente entre sí representan 0, 1, 2 o 3;

A representa un resto aromático seleccionado entre fenilo, naftilo, piridilo y pirazolilo,

R¹ independientemente entre sí se selecciona(n) entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo,

25 alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, alquil(C₁-C₄)carbonilamino, fenilo y fenilsulfonilamino, pudiendo presentar por su parte el resto fenilo de los dos grupos mencionados en último lugar 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄,

30 alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, pudiendo representar uno de los restos R¹ también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno,

35 nitro, ciano, OH, COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino;

R², R³ independientemente entre sí se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH, COOH, NH₂, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino o uno de los restos R² o R³ puede

representar también un grupo N=N-Ph, en el que Ph representa un resto fenilo que puede presentar eventualmente 1, 2 o 3 sustituyentes iguales o distintos que se seleccionan entre halógeno, nitro, ciano, OH,

35 COOH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, aminosulfonilo, mono- o di-alquil(C₁-C₄)-aminosulfonilo y alquil(C₁-C₄)sulfonilamino; y

R⁴ representa alquilo C₁-C₄.

40 2. Preparación de colorante líquida según la reivindicación 1, en la que el disolvente de fórmula I se selecciona entre C₄H₉-(OCH₂CH₂)₂-OH (butoxi-etanol), CH₃-(O-C₃H₆)₂-OH (dipropilenglicolmonometiléter) y CH₃-OC₃H₆-OH (metoxipropanol).

3. Preparación de colorante líquida según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene el disolvente de fórmula I en una cantidad del 10 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.

45 4. Preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno es un compuesto alifático o cicloalifático que está constituido, además

de por hidrógeno, por de 4 a 25 átomos de C y de 1 a 3 átomos de oxígeno.

- 5 5. Preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno se selecciona entre n-butanol, isobutanol, alcoholes con al menos 5 átomos de C, cicloalcanoles con al menos 5 átomos de C, cetonas alifáticas y cicloalifáticas con al menos 5 átomos de C, ésteres alquílicos C₂-C₁₀ de ácidos carboxílicos C₁-C₄ alifáticos, ésteres cicloalquílicos C₅-C₁₀ de ácidos carboxílicos C₁-C₄ alifáticos, dioles con al menos 6 átomos de C así como mezclas de estos disolventes.
6. Preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene el segundo disolvente orgánico que presenta al menos un átomo de oxígeno en una cantidad del 1 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.
- 10 7. Preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene el colorante de complejo metálico A en una cantidad del 0,5 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.
8. Preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente agua en una cantidad de hasta el 30 % en peso, con respecto al peso total de la preparación de colorante líquida.
- 15 9. Uso de una preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones anteriores para la preparación de un baño de colorante acuoso.
10. Uso según la reivindicación 9 para la preparación de un baño acuoso para la coloración por pulverización de cuero.
- 20 11. Uso de una preparación de colorante líquida según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de una formulación de barniz coloreada.