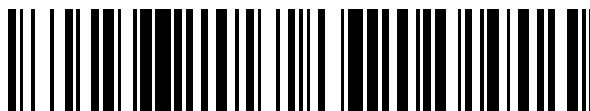


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 632**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/26** (2006.01)

**C09B 67/54** (2006.01)

**C09B 67/22** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2004 PCT/IB2004/003968**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2005 WO05054376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2004 E 04801299 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 1716211**

54 Título: **Composiciones acuosas concentradas de materias colorantes**

30 Prioridad:

**04.12.2003 EP 03027941**

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

**21.05.2018**

73 Titular/es:

**ARCHROMA IP GMBH (100.0%)  
Neuhofstrasse 11  
4153 Reinach, CH**

72 Inventor/es:

**LEHR, FRIEDRICH**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 668 632 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

Composiciones acuosas concentradas de materias colorantes

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir preparaciones de colorante acuosas concentradas estables en almacenamiento de colorantes aniónicos, a las preparaciones de colorante como tales, a mezclas / sombreados con otros colorantes aniónicos y a su uso, especialmente para la impresión y el teñido de materiales de fibra.

10 El uso de colorantes solubles en agua en forma de soluciones acuosas concentradas, que a menudo se denominan "colorantes líquidos" en la técnica, ha adquirido importancia industrial en los últimos años para el teñido de papel y materiales textiles.

15 Las ventajas principales de dichas preparaciones de colorante acuosas concentradas con respecto a los colorantes pulverulentos son la evitación de polvo en la manipulación y la facilidad y rapidez con la que se pueden medir las dosis de los colorantes líquidos, especialmente para preparar pastas para impresión y licores de relleno y de teñido, también la evitación de problemas de humectación debidos a la aglomeración y teñidos con manchas debido a las partículas de colorante sin disolver. Dichas formulaciones líquidas deberían ser altamente concentradas (contenido de colorante no inferior al 5 % en peso y preferentemente del 20 % en peso, más preferentemente del 8 % en peso al 15 % en peso) y deberían poder ser mantenidas durante no menos de varios meses dentro de un intervalo de temperaturas amplio (-20 °C a +50 °C) sin cambios, (separaciones, precipitaciones, etc.), es decir, sin cambiar las características de rendimiento.

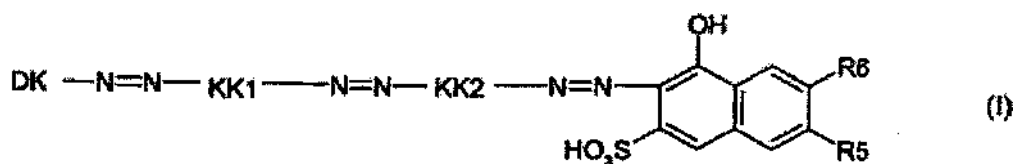
25 Idealmente, una preparación de colorante acuosa concentrada consiste en una solución acuosa del colorante, en cuyo caso se evitan los problemas de eliminación o recuperación que surgen cuando se usan disolventes orgánicos en vez de agua. Pero a menudo no es suficiente la solubilidad del colorante en agua para dar soluciones acuosas en las concentraciones deseadas para su uso como preparaciones de colorante acuosas concentradas, es decir, al menos del 5 % en peso. Es estado de la técnica (véase, por ejemplo, el documento EP-A-446 732) el añadir solubilizantes para conseguir una preparación de colorante acuosa concentrada, Pero esto conduce a materiales orgánicos no deseables en las aguas residuales de las instalaciones de teñido.

30 La presente invención, por lo tanto, tenía como objeto producir preparaciones líquidas concentradas de colorantes aniónicos que fuesen estables durante varios meses y que fuesen adecuadas especialmente para el teñido y la impresión de papel y también para la producción de licores de relleno, baños de colorante y pastas de impresión para el teñido y la impresión de materiales textiles, sin solubilizantes adicionales.

35 Se ha descubierto recientemente que dichas preparaciones estables en almacenamiento se pueden conseguir sometiendo ciertos colorantes aniónicos a una ultrafiltración o diafiltración (proceso de separación por membrana) para eliminar sales y subproductos de síntesis y por la posterior concentración de la solución de colorante filtrada obtenida.

40 La invención, por consiguiente, proporciona un proceso para producir soluciones acuosas concentradas estables en almacenamiento de colorantes aniónicos caracterizado por que una solución o suspensión acuosa de al menos un colorante en bruto aniónico de la fórmula (I)

45



en donde

50 DK es fenilo o naftilo o grupos fenilo o grupos naftilo sustituidos por -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, o por grupos alquilo Ca 4 que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NHalquilo, -N (alquilo) 2, o por grupos alcoxi C1 4 que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por -SO<sub>3</sub>H, -COOH o -OH,

55 KK1 y KK2 independientemente uno del otro son fenileno o naftileno o grupos fenileno o grupos naftileno que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NHalquilo, -N (alquilo) 2, o por grupos alcoxi Cr 4 que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por -SO<sub>3</sub>H, -COOH o -OH,

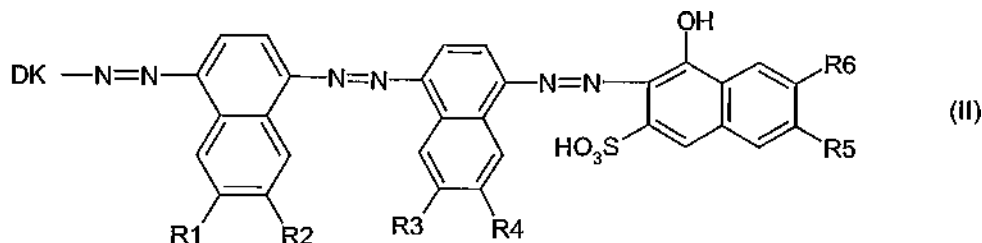
R5 y R6 independientemente uno del otro son -H, -NH<sub>2</sub>, -NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NH-CO-CH<sub>3</sub> o -NH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, se somete a ultrafiltración y concentración posterior, en donde la concentración del colorante en la solución es al menos del 5 % en peso y en donde no se utilizan solubilizantes, dispersantes o tensioactivos adicionales.

60

Los colorantes preferidos de acuerdo con la fórmula (I) son aquellos en los que DK tiene el mismo significado que

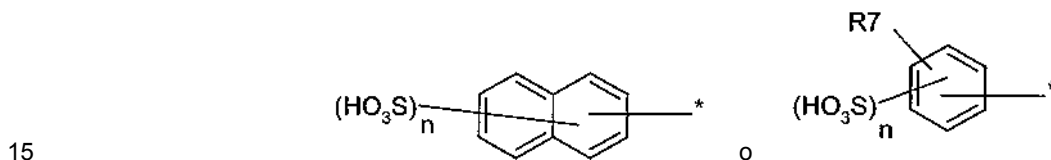
como se ha indicado anteriormente, KK1 y KK2 independientemente uno del otro son naftileno o naftileno sustituido con el mismo significado de los grupos sustituyentes como se ha indicado anteriormente, R5 y R6 tienen el mismo significado como se ha indicado anteriormente.

5 Los colorantes más preferidos de acuerdo con la fórmula (I) tienen la fórmula (II)



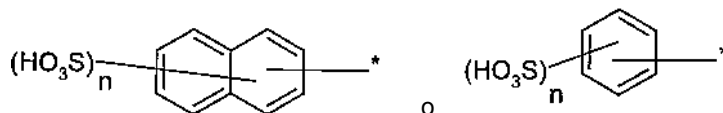
10 DK tiene el mismo significado como se ha indicado anteriormente, R1 a R4 independientemente uno del otro son -H, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub> o -COOH, R5 y R6 tienen el mismo significado como se ha indicado anteriormente.

En los compuestos preferidos de fórmula (II) DK tiene la fórmula



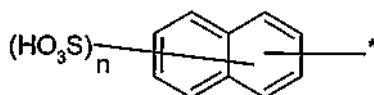
donde el asterisco indica el punto de unión y n es 1 o 2. En una realización más preferida, DK es un grupo naftilo y n es 2 y R7 es -H o -NH<sub>2</sub>.

20 En compuestos más preferidos de acuerdo con la fórmula (II) DK es



25 donde el asterisco indica el punto de unión y n es 1 o 2, R1 a R4 independientemente uno del otro son -H o -SO<sub>3</sub>H, R5 y R6 tienen el mismo significado como se ha indicado anteriormente.

30 En compuestos incluso más preferidos de la fórmula (II) DK es



35 donde el asterisco indica el punto de unión y n es 1 o 2, R1 a R4 independientemente uno del otro son -H o -SO<sub>3</sub>H, R5 y R6 independientemente uno del otro son -H o -NH<sub>2</sub>.

40 Los colorantes aniónicos preferidos de acuerdo con la fórmula (I) y/o (II) no son ni compuestos de metales de transición ni complejos de metales de transición. Los colorantes aniónicos preferidos son colorantes de acuerdo con la fórmula (II).

45 La invención, por consiguiente, proporciona un proceso que está caracterizado por que una solución o suspensión acuosa de al menos un colorante en bruto aniónico se presiona a través de una membrana semipermeable aplicando una presión hidrostática para eliminar las sales y los subproductos de síntesis que tengan pesos moleculares inferiores a 500 y parte del agua mediante la membrana.

En una realización preferida, la fracción retenida se sustituye o se suplementa continuamente o de manera intermitente con agua o solución tampón, de tal manera que el volumen del lote cambia solo mínimamente, si es que lo hace. En otras palabras, la concentración del colorante permanece constante o sustancialmente constante. La concentración del colorante de la fracción retenida no cambia más de un 20 % en una realización preferida, no más del 10 % en procesos particularmente preferidos y no más del 5 % en procesos muy particularmente preferidos.

Después de esta ultrafiltración, la solución de colorante se lleva a la concentración deseada mediante concentrado.

Las membranas usadas en el proceso de la presente invención son membranas de TFMTM, por ejemplo, las membranas G10, G20, G50 o DL5 de GE Osmonics Desal (GE Osmonics Inc., 5951 Clearwater Drive, Minnetonka, Minnesota 55343, Estados Unidos), entre las cuales se prefiere particularmente la membrana DL5.

La presente invención proporciona además la producción de formulaciones líquidas estables de colorantes aniónicos mediante ultrafiltración de la solución o suspensión acuosa del colorante en bruto.

Las soluciones de la presente invención se pueden sombrear o mezclar con otros colorantes aniónicos. Se da preferencia al uso de colorantes directos líquidos y se da preferencia particular al sombreado o mezcla con colorantes I.C. Azul Directo, I.C. Violeta Directo, I.C. Amarillo Directo y Turquesa Directo, siendo versiones particularmente preferidas de colorantes I.C. Azul Directo, I.C. Violeta Directo, I.C. Amarillo Directo y Turquesa Directo I.C. Azul Directo 218 I.C., Azul Directo 267, I.C. Azul Directo 279, I.C. Violeta Directo 35, I.C. Amarillo Directo 137, I.C. Amarillo Directo 168, I.C. Amarillo Directo 147, I.C. Amarillo Directo 170, I.C. Amarillo Directo 148:1, I.C. Amarillo Directo 157 y la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988).

Esto proporciona soluciones de colorante concentradas estables en almacenamiento que se basan completamente en agua y que comprenden menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso de sales inertes y electrolitos, que, habiéndose usado para neutralizar y/o quitar la sal del colorante, proceden de la síntesis y se transportan en la solución o suspensión de síntesis, tales como sales de metales alcalinos o de metales 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.

Ningún otro aditivo, tal como sustancias con actividad superficial (tensioactivos) se añade antes y/o después del paso a través de la membrana semipermeable, excepto como o cuando se requiera, un biocida. Cualquier biocida es adecuado. Pero se da preferencia al uso de biocidas que tengan la aprobación de la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos) y/o del BGVV (Instituto Federal de Protección de los Consumidores y Medicina Veterinaria). 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. Los biocidas adecuados son, por ejemplo, los derivados de tiazol-3-ona, por ejemplo, los derivados de alquilo y/o de tiazol-3-ona clorada o mezclas de los mismos. Típicamente, los biocidas se añaden en una cantidad de 15 partes en peso por partes por millón en peso de la composición (ppm) hasta 1000 ppm; se da preferencia particular a de 50 ppm a 500 ppm (partes en peso por composición producida preparada). Un biocida posible o preferido es Proxel GXL™ (Proxel™ es una marca registrada de Zeneca AG Products, Inc. y comprende 1,2-benzisotiazolin-3-onas (nº CAS: 2634-33-5)).

Las preparaciones de colorante líquido de la presente invención comprenden en particular de 10 a 60 por ciento en peso de al menos un colorante aniónico, de 90 a 40 por ciento en peso de agua, no más del 1 por ciento en peso de sal inerte inorgánica y del 0,05 % al 0,3 % en peso de biocida o preferentemente del 0,1% al 0,2 % en peso de biocida basado en la preparación entera.

Las preparaciones se caracterizan por un contenido en sal inerte inorgánica de no más del 1 % en peso, especialmente de no más del 0,5 % en peso y preferentemente de no más del 0,1 % en peso, basado en la preparación líquida.

La composición exacta de las preparaciones de colorante depende del tipo aniónico del colorante usado.

La invención también proporciona las preparaciones de colorante acuosas concentradas estables en almacenamiento obtenidas mediante el proceso de acuerdo con la presente invención y también su uso para el teñido y la impresión de papel y para producir licores de relleno, baños de colorantes y pastas para la impresión usadas para el teñido y la impresión de materiales textiles, especialmente materiales textiles compuestos de celulosa, poliamida sintética y lana.

La presente invención proporciona además el uso de las preparaciones de colorante de la presente invención de colorantes aniónicos para la impresión y el teñido de materiales de fibra, especialmente para el teñido y la impresión de papel y también para producir licores de relleno, baños de colorantes y pastas de impresión para el teñido y la impresión de materiales textiles.

La presente invención proporciona además el uso de las preparaciones de colorante de la presente invención de

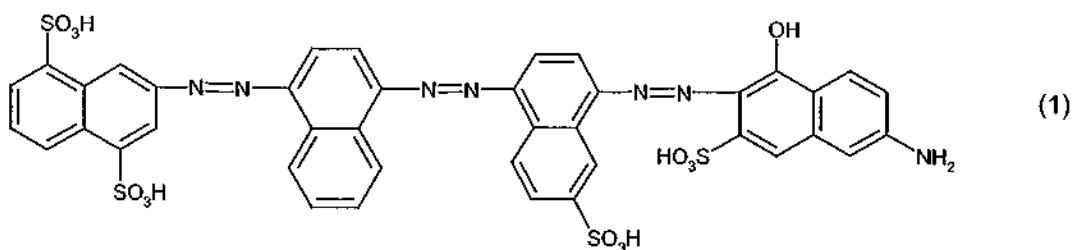
colorantes aniónicos para producir tintas de chorro de tinta y las tintas de chorro de tinta producidas a partir de las mismas.

La presente invención proporciona además el uso de las preparaciones de colorante de la presente invención de colorantes aniónicos para producir tintes para madera para teñir madera sólida o astillas de madera o tableros aglomerados o tableros de fibras de madera. La tinción de madera en forma de vigas, tableros u objetos acabados tales como muebles, partes de edificios es un uso preferido de los tintes para madera de acuerdo con la invención. La aplicación de las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención se puede realizar por toda o parte de la superficie de la madera (para compensar los defectos de color en la madera o chapa). Las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención se pueden usar en tintes a base de agua (agua disolvente principal), tintes a base de disolvente (aproximadamente el 30 - 95 % de disolvente orgánico) o tintes químicos (que son generalmente diluibles en agua).

### Ejemplos

#### Ejemplo 1a:

670 g de colorante de la fórmula (1)



en forma de una torta de prensado húmeda que tiene un título titanométrico del 43,85 % se suspenden en 8000 ml de agua desmineralizada en un vaso de precipitados de vidrio de 10 l. La suspensión se calienta a 60 °C y el colorante se disuelve. Se añaden 25 g de tierra filtrante Hyflo-Supercel antes de agitar durante aproximadamente 15 min y de una posterior filtración clarificante a través de un filtro de succión de porcelana con almohadilla absorbente. La solución de colorante obtenida (8583 g, aproximadamente 8300 ml) se somete a ultrafiltración en un sistema de ultrafiltración de laboratorio que tiene una membrana DL5 a 48-50 °C y una presión de 12 bar (el volumen de la fracción retenida se mantiene sustancialmente constante) hasta que la conductividad en el permeado es 0,1 mS/cm y los iones cloruro dejan de ser detectables en el permeado con una solución de nitrato de plata. Esto requiere aproximadamente 32.000 ml de agua desmineralizada. La fracción retenida se concentra después a aproximadamente 50 °C y una presión de 12 a 15 bar hasta 2560 g (título titanométrico = 11,12 %).

#### Ejemplo 1b:

340 g de solución de colorante del Ejemplo 1a se ajustan con 38,1 g de agua desmineralizada hasta 378,1 g (título titanométrico = 10,0 %). La solución de colorante obtenida produjo una evaluación de la estabilidad visual impecable (perfecta) después de cada uno de:

- almacenamiento a temperatura ambiente durante varios meses (evaluación después de 1, 2, 3 y 5 meses)
- ensayo de calor, 2 semanas, + 50 °C
- ensayo de refrigerador, 2 semanas, +3 °C
- ensayo de frío, 2 días, -20°C

#### Ejemplos comparativos a) a h):

En cada caso, se ajustaron 340 g de la solución de colorante del Ejemplo 1a con 28,4 g (7,5 %) de los siguientes aditivos orgánicos (normalizadores típicos) y también con 9,7 g de agua desmineralizada hasta del mismo modo 378,1 g (título titanométrico = 10,0 %):

- 50 Ejemplo Comparativo b) éter monobutílico de etilenglicol
- Ejemplo Comparativo c) 1,2=propilenglicol
- Ejemplo comparativo d) etilenglicol
- Ejemplo comparativo e) dietilenglicolamina
- Ejemplo Comparativo f) trietanolamina
- 55 Ejemplo Comparativo g) sulfolano
- Ejemplo Comparativo h) POE-(9)-TEA (poliglicolamina de 1 equiv. de trietanolamina y 3 equiv. de óxido de propileno)

Ejemplo Comparativo i) caprolactama

Las formulaciones líquidas a), b), c), e), f) y g) precipitaron después de 24 h a TA, la formulación d) después de 48 h e i) después de aproximadamente un mes.

5

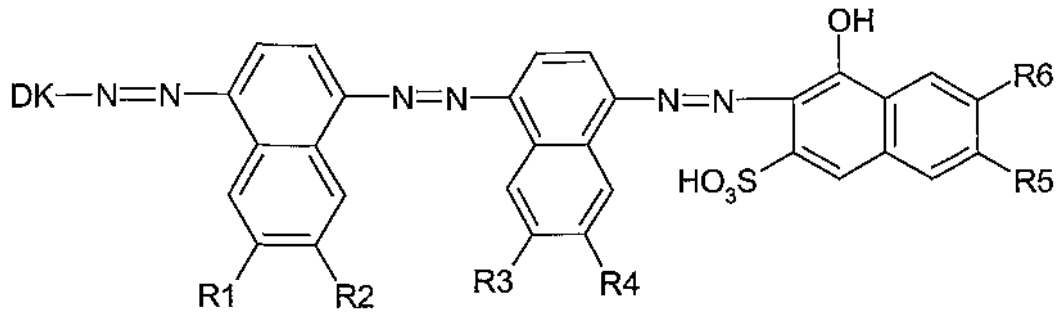
**Ejemplo 2:**

680 g de la solución de colorante del Ejemplo 1 a se ajustaron con 1,4 g de biocida Proxel™ GXL y con 224,2 g de agua desmineralizada hasta 905,6 g (título titanométrico = 8,35 %). La solución de colorante obtenida produjo una

10

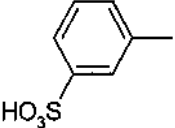
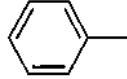
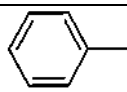
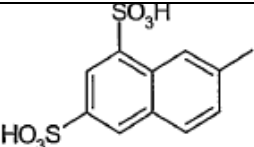
- almacenamiento a temperatura ambiente durante varios meses (evaluación después de 1, 2, 3 y 5 meses)
- ensayo de calor, 2 semanas, + 50 °C
- ensayo de refrigerador, 2 semanas, +3 °C
- 15 - ensayo de frío, 2 días, -20 °C

**Tabla 1:** Ejemplos 4 a 12



20

Ej. N.º	DK	R1	R2	R3	R4	R5	R6
4		H	H	SO <sub>3</sub> H	H	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
5		H	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	-NH <sub>2</sub>	H
6		SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	H	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
7		H	SO <sub>3</sub> H	H	H	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
8		SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	H	-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

Ej. N.º	DK	R1	R2	R3	R4	R5	R6
9		H	H	SO <sub>3</sub> H	H	-NH <sub>2</sub>	H
10		SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	H	H	-NH <sub>2</sub>
11		H	SO <sub>3</sub> H	H	SO <sub>3</sub> H	H	-NH <sub>2</sub>
12		H	SO <sub>3</sub> H	H	H	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>

La solución de colorante obtenida de acuerdo con los ejemplos 2 a 12 produjo una evaluación de la estabilidad visual y microscópica impecable después de cada uno de:

- 5 - almacenamiento a temperatura ambiente durante varios meses (evaluación después de 1, 2, 3 y 5 meses)
- ensayo de calor, 2 semanas, + 50 °C
- ensayo de refrigerador, 2 semanas, +3 °C
- ensayo de frío, 2 días, -20°C

#### 10 Ejemplo 13

66 partes de la solución de colorante del ejemplo 2 se mezclan con 34 partes de una solución de aproximadamente el 10 % de Violeta Directo 35. La solución obtenida tiene estabilidad de larga duración y tiñe el papel con un tono azul rojizo.

15

#### Ejemplo 14

29 partes de la solución de colorante del ejemplo 2 se mezclan con 71 partes de una solución de aproximadamente el 10-15 % de Azul Directo 218. La solución obtenida tiene estabilidad de larga duración y tiñe el papel en un tono azul verdoso.

20

#### Ejemplo 15

50 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 50 partes de una solución de aproximadamente el 14 % de Azul Directo 267. La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul rojizo.

25

#### Ejemplo 16

50 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 50 partes de una solución de aproximadamente el 10-15 % de Azul Directo 279. La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul rojizo.

30

#### Ejemplo 17

47 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 53 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

35

40

#### Ejemplo 18

48 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 2 partes de una solución de aproximadamente el 13 % de Amarillo Directo 137 y 50 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La

45

solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Ejemplo 19**

5 49 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 2 partes de una solución de aproximadamente el 12 % de Amarillo Directo 168 y 49 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Ejemplo 20**

15 50 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 2 partes de una solución de aproximadamente el 17 % de Amarillo Directo 147 y 48 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Ejemplo 21**

20 47 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 2 partes de una solución de aproximadamente el 17 % de Amarillo Directo 170 y 51 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Ejemplo 22**

30 52 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 4 partes de una solución de aproximadamente el 10 % de Amarillo Directo 148:1 y 44 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Ejemplo 23**

35 52 partes de la solución de materia colorante del ejemplo 2 se mezclan con 3 partes de una solución de aproximadamente el 13 % de Amarillo Directo 157 y 45 partes de una solución de aproximadamente el 15 % de la materia colorante del ejemplo 1 del documento Kokai 1-297468 de Nippon Kayaku (presentado el 26.05.1988). La solución de materia colorante resultante presenta estabilidad de larga duración perfecta y tiñe el papel en tonos azul verdoso.

**Fórmulas para el teñido**

**Fórmula A para el teñido**

45 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 se baten en 2000 partes de agua en una tina holandesa. Se añaden 1,5 partes de la preparación de colorante líquido del Ejemplo 1b a la pasta. El papel se forma a partir de ello después de un tiempo de mezcla de 20 minutos. El papel absorbente obtenido de esta manera tiene un color violeta azulado.

**Fórmula B para el teñido**

50 Se añaden 1,5 partes de la preparación de colorante líquido del Ejemplo 1b a 100 partes de celulosa al sulfito blanqueada químicamente batida con 2000 partes de agua en una tina holandesa. Después de la mezcla exhaustiva durante 15 minutos se efectúa el aprestado habitual usando apresto de resina y sulfato de aluminio. El papel producido a partir de este material presenta un matiz violeta azulado en cada caso.

**Fórmula C para el teñido**

60 Una tela absorbente de papel sin aprestar se introduce a 40-50 °C a través de una solución de colorante acuosa que consiste en 95 partes de agua y 5 partes de la solución de colorante inventiva del Ejemplo 1b.

65 El exceso de la solución de colorante se escurre por dos rodillos. La banda seca de papel tiene un color violeta azulado en cada caso.



Las preparaciones de colorante de los Ejemplos 2 a 23 se pueden usar para el teñido de manera similar a las fórmulas A a C.

**Fórmula D para el teñido**

5 5 partes de la preparación de colorante del Ejemplo 1b se añaden con dosis medida en 4000 partes de agua ablandada a temperatura ambiente. 100 partes de tela de algodón tejida prehumedecida se introducen en el baño, seguido de calentamiento hasta la ebullición durante 30 minutos. El baño se mantiene en ebullición durante una hora, tiempo durante el cual el agua evaporada se compensa de vez en cuando. El colorante después se elimina del licor, se enjuaga con agua y se seca. El teñido obtenido tiene un color violeta azulado.

Las preparaciones de colorante de los Ejemplos 2-23 se pueden usar para el teñido del algodón de una manera similar.

**Fórmula E para el teñido**

20 Se colocan en un tambor 100 partes de cuero flor recién curtida y neutralizada al cromo durante 30 minutos en un flotante de 250 partes de agua a 55 °C y 0,5 partes de la preparación de colorante preparada de acuerdo con el Ejemplo 1b y se tratan durante otros 30 minutos en el mismo baño con 2 partes de licor craso aniónico a base de aceite de pescado sulfonado. Los cueros se secan y se acaban de manera convencional. El cuero obtenido tiene un matiz de escarlata uniforme.

Otros cueros de baja afinidad, recurtidas con extractos vegetales pueden igualmente teñirse de acuerdo con los métodos conocidos.

25 El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-23.

**Fórmula F para el teñido**

30 15 kg de papel residual (a base de madera), 25 kg de madera molida blanqueada y 10 kg de celulosa al sulfito no blanqueada se batieron hasta que se obtuvo una suspensión acuosa al 3 %. Esta suspensión de fibras de madera se diluyó hasta una suspensión acuosa al 2 % y, agitando continuamente la suspensión, se añadieron los productos químicos siguientes (basado en el contenido de fibra seca de la suspensión) 5 % de caolín (arcilla blanca) y 1,25 kg de una solución al 5 % (hecha ácida con ácido acético) de la solución de colorante del ejemplo 2. Después de 20 minutos se añadió el 1 % a base del contenido de fibra seca de una dispersión de cola de resina. La suspensión homogénea se llevó a pH 5 añadiendo alumbre poco antes de que la suspensión de papel se transfiriera a la máquina de papel. Se produjo un papel azul en una máquina de papel.

40 El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-23.

**Fórmula G para el teñido**

45 Una mezcla seca que comprendía el 40 % de madera molida no blanqueada y el 60 % de celulosa al sulfito se batieron con agua en una tina holandesa hasta un grado de molienda de 40 SR. La suspensión se diluyó con agua hasta comprender el 2,5 % de fibras secas.

50 200 partes de fibras se pusieron en contacto con 5 partes de una solución de colorante de acuerdo con el ejemplo 2 y se agitaron durante 5 minutos, 2 % de cola de resina y 4 % de alumbre a base del peso seco de las fibras. La mezcla se agitó de nuevo durante varios minutos y el papel se produjo como se describe en la fórmula F para el teñido: se obtuvo un papel azul.

El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-23.

**Fórmula H para el teñido**

55 Se produjo una composición de chorro de tinta para la impresión con chorro de tinta que comprendía 6 partes del colorante del ejemplo 2, 20 partes de glicina y 74 partes de agua.

60 Esta composición de tinta de chorro de tinta se usó para la impresión de papel o sustratos de papel, material textil y materiales transparentes de plástico cargando la tinta en una impresora de chorro de tinta disponible en el mercado en la dilución requerida. Para el fin del ensayo se realizó una impresión en un color sobre uno de los sustratos mencionados anteriormente.

65 El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-23.

**Fórmula I para el teñido**

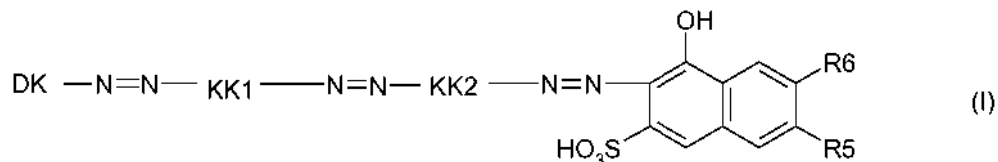
5 Un listón de madera de conífera (abeto europeo) y un listón de madera de frondosa (haya) se cortaron cada uno en trozos de aproximadamente 5 cm y se sumergieron durante algunos minutos en una solución diluida de acuerdo con el Ejemplo 2 (10 partes de agua y 1 parte de la solución de colorante de acuerdo con el Ejemplo 2) y después del secado durante diez horas se obtuvieron trozos de listones de color azul claro.

El teñido se puede realizar de una manera similar con los colorantes de los Ejemplos 2-23.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir una solución acuosa concentrada estable en almacenamiento de colorantes aniónicos, caracterizado por que una solución acuosa de al menos un colorante en bruto aniónico de la fórmula (I)

5



en donde

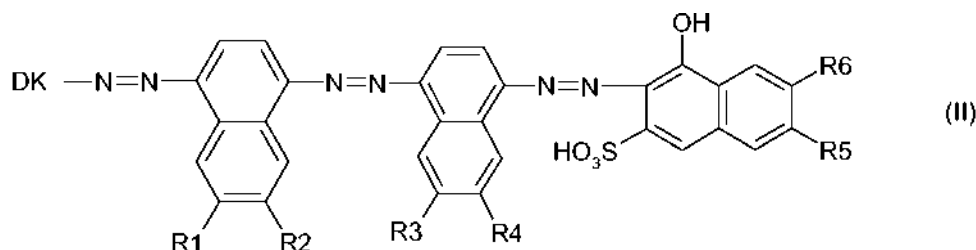
10 DK es fenilo o naftilo o grupos fenilo o grupos naftilo sustituidos por  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$  o por grupos alquilo  $C_{1-4}$  que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N$ Halquilo,  $-N$ (alquilo) $_2$  o por grupos alcoxi  $C_{1-4}$  que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  o  $-OH$ ,

15 KK1 y KK2 independientemente uno del otro son fenileno o naftileno o grupos fenileno o grupos naftileno que están sustituidos adicionalmente por  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N$ Halquilo,  $-N$ (alquilo) $_2$  o por grupos alcoxi  $C_{1-4}$  que están sin sustituir o que están sustituidos adicionalmente por  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  o  $-OH$ ,

20 R5 y R6 independientemente uno del otro son  $-H$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-C_6H_5$ ,  $-NH-CO-CH_3$  o  $-NH-CO-C_6H_5$ ,

se somete a ultrafiltración y concentración posterior, en donde la concentración del colorante en la solución es de al menos el 5 % en peso y en donde no se utilizan solubilizantes, dispersantes o tensioactivos adicionales.

25 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los colorantes de acuerdo con la fórmula (I) tienen la fórmula (II)



en donde

30

DK se define según la reivindicación 1,

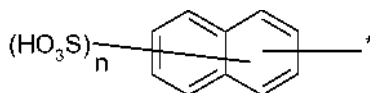
R1 a R4 independientemente uno del otro son  $-H$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$  o  $-COOH$ ,

35 R5 y R6 se definen según la reivindicación 1.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde

DK es

40



donde el asterisco indica el punto de unión y n es 1 o 2,

45 R1 a R4 independientemente uno del otro son  $-H$  o  $-SO_3H$ ,

R5 y R6 independientemente uno del otro son  $-H$  o  $-NH_2$ .

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución o

## ES 2 668 632 T3

suspensión acuosa del colorante en bruto aniónico se sustituye o suplementa continuamente o de manera intermitente con agua o solución tampón, de tal manera que el volumen del lote no varía en más del 20 %, y la solución de colorante ultrafiltrada resultante está concentrada en un factor superior a 2.

- 5 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución o suspensión acuosa del colorante en bruto aniónico se mezcla con otros cationes antes de o durante la ultrafiltración.
- 10 6. Solución acuosa estable en almacenamiento de colorantes aniónicos producible por un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución se caracteriza por un contenido en sal inerte inorgánica de no más del 1 % en peso, preferentemente no más del 0,5 % en peso y preferentemente no más del 0,1 % en peso, basado en la solución, y en donde la concentración del colorante en la solución es al menos del 5 % en peso.
- 15 7. Uso de preparaciones de colorante líquido acuosas concentradas estables en almacenamiento de colorantes aniónicos producidas por un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para teñir y/o imprimir materiales de fibra, especialmente materiales textiles celulósicos y papel, en donde las preparaciones se caracterizan por un contenido en sal inerte inorgánica de no más del 1 % en peso, preferentemente no más del 0,5 % en peso y preferentemente no más del 0,1 % en peso, basado en la preparación líquida.
- 20 8. Uso de preparaciones de colorante líquido acuosas concentradas estables en almacenamiento de colorantes aniónicos producidas por un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para producir tintas de chorro de tinta, en donde las preparaciones se caracterizan por un contenido en sal inerte inorgánica de no más del 1 % en peso, preferentemente no más del 0,5 % en peso y preferentemente no más del 0,1 % en peso, basado en la preparación líquida.
- 25 9. Uso de preparaciones de colorante líquido acuosas concentradas estables en almacenamiento de colorantes aniónicos producidas por un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para el teñido, coloración, decapado o tinción de madera sólida.