



Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 1009821-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 1009821-6

**(22) Data do Depósito:** 11/03/2010

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 16/09/2010

**(51) Classificação Internacional:** C09B 67/22; D21H 21/28; C09B 67/26.

**(30) Prioridade Unionista:** EP 09155187.9 de 13/03/2009.

**(54) Título:** FORMULAÇÃO DE CORANTE DIRETO AQUOSA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE CORANTE, USO DA FORMULAÇÃO DE CORANTE DIRETO AQUOSA, E, PAPEL

**(73) Titular:** BASF SE. Endereço: 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA(DE)

**(72) Inventor:** ALLAN FRANCIS CUNNINGHAM; CÉLINE HOSSENLOPP; HEINZ SCHNEIDER; RAINER HANS TRABER; HORST HERRMANN; MICHAEL JACQUIER.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 11/03/2010, observadas as condições legais

**Expedida em:** 04/12/2018

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**  
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“FORMULAÇÃO DE CORANTE DIRETO AQUOSA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE CORANTE, USO DA FORMULAÇÃO DE CORANTE DIRETO AQUOSA, E, PAPEL”

5 A presente invenção diz respeito às formulações de corante direto aquosas, a um processo para sua preparação e ao uso do mesmo para tintura, em particular do papel.

10 A fabricação do material de acondicionamento necessita de corantes marrons tendo uma matiz marrom claro que não varia muito. O corante marrom é comumente uma mistura sintetizada de corantes ou uma mistura combinada de um corante amarelo e um corante azul com ou sem um corante vermelho. As misturas de corante combinadas têm a grande vantagem de que são mais fáceis de ajustar à matiz marrom. Contudo, é mais difícil obter as formulações líquidas estáveis no armazenamento destas misturas de corantes combinados.

15 A baixa estabilidade de armazenamento de uma formulação líquida muitas vezes resulta da solubilidade limitada dos corantes em água, visto que a solubilidade limitada em água é geralmente uma consequência direta da alta afinidade desejada para fibras. Embora isto não apresente repercussão na máquina de fabricação de papel devido a concentração de corante ser baixa, pode ter consequências severas para as formulações  
20 líquidas comercialmente populares. A baixa estabilidade no armazenamento das formulações líquidas muitas vezes dá origem a problemas quando os tambores devem ser armazenados por um longo período. Durante este tempo, temperaturas tanto altas quanto baixas podem resultar em precipitados que  
25 podem bloquear as bombas de medição, mas também podem levar a manchamentos ou colorações não uniformes no papel. A estabilidade no armazenamento é ainda um problema maior no caso de uma mistura de corantes combinados, visto que nesse caso, mais do que um corante deve ser mantido na solução em um e no mesmo tempo.

A solubilidade da formulação de corante é geralmente melhorada pela adição de melhoradores de solubilidade que muitas vezes também servem como um contra-íon para os ácidos corantes. Os melhoradores de solubilidade conhecidos podem pertencer a vários tipos de composto químicos tais como álcoois, mono- oligo- ou polialquileno glicóis, lactamas, aminas e amidas.

A EP 1 548 069 descreve formulações líquidas aquosas que compreendem

de 5 a 25 % em peso de uma composição de corante que compreende

de 70 a 95 % em peso de um corante obtenível através da redução ou tratamento térmico do Amarelo Direto 11;

de 5 a 30 % em peso de um corante azul direto e  
de 0 a 20 % em peso de um corante vermelho direto;  
(todos com base na composição de corante)

de 1 a 15% em peso de uma amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica que compreende um grupo amino primário, secundário ou terciário e pelo menos outro grupo funcional selecionado dos grupos amino primário, secundário e terciário, grupos OH e grupos éter, e de 1 a 25 % em peso de uréia.

A presença de tais quantidades de aminas solúveis em água e uréia é, não obstante, desvantajosa pelo fato de que estas substâncias acabam em água residual a partir da qual devem ser removidas ou biologicamente degradadas para permitir o descarte apropriado.

Um objetivo da presente invenção é, portanto, o fornecimento de formulações aquosas de corante direto no estáveis no armazenamento em que a quantidade de aminas solúveis em água e/ou uréia é menor do que nas formulações aquosas de corante direto conhecidas.

Este objetivo é obtido de acordo com a presente invenção

através de uma formulação de corante direto aquosa, que compreende

(a) de 5 a 25 % em peso de uma composição de corante direto que compreende

(a1) de 50 a 99 % em peso de um ou mais corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, e

(a2) de 1 a 50 % em peso de um corante azul, preto e/ou vermelho diretos,

(todos com base na composição de corante)

(b) até 0,9 % em peso de uma amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica que compreende um grupo amino primário, secundário ou ternário e pelo menos outro grupo funcional selecionado dos grupos amino primário, secundário e ternário, grupos OH e grupos éter, e

(c) até 0,9 % em peso de uréia; e

(d) água,

em que as porcentagens para (a), (b), e (c) dizem respeito ao peso total da formulação de corante direto aquosa.

O corante preto, vermelho ou azul direto é, em geral, um corante direto aniônico. O azul se refere a uma absorção máxima na faixa de comprimento de onda de 560 a 650 nm. O vermelho se refere a uma absorção máxima na faixa de comprimento de onda de 490 a 540 nm e o preto se refere a absorção significativa durante todo o espectro visível.

Preferivelmente, a composição de corante direto compreende como componente (a2) de 1 a 30 % em peso de um corante azul ou preto direto e/ou de 0 a 20 % em peso de um corante vermelho direto, com base na composição de corante.

Os exemplos de corantes vermelho direto particularmente apropriados para a presente invenção são Vermelho Direto 80, 81, 239, 253, 254 e 262. Além disso, é preferido que o corante vermelho seja Vermelho Direto 80, 239 ou 254.

Os exemplos preferidos de corantes azul direto adequados para a presente invenção incluem Azul Direto 71, 199, 218, 267, 273 e seu complexo de cobre, 279, 281, 290 e 301. Os corantes azuis mais preferidos são Azul Direto 290 e Azul Direto 301.

5 Os exemplos de corantes pretos úteis para a presente invenção incluem Preto Direto 19, 22, 54, 80, 112, 154, 155, 159, 161, 162, 168, 169 e 171. Preferivelmente, Preto Direto 19 e Preto Direto 168 são utilizados.

10 Em uma forma de realização muito particularmente preferida da presente invenção, pelo menos um dos corantes (a1) e (a2) foi purificado através da nanofiltração ou ultrafiltração, por meio da qual a nanofiltração foi realizada com uma membrana polimérica de nanofiltração ou a ultrafiltração foi realizada com uma membrana polimérica ou cerâmica com um corte de 1000 a 5000 Dalton. Preferivelmente, uma membrana de nanofiltração de poliéter sulfona operando de 30 a 65°C e 10 a 35 bars é usada. Com relação a 15 isto, é de vantagem particular quando os corantes (a1) foram purificados através da nanofiltração. A nanofiltração permite, de uma maneira particularmente fácil e eficiente, obter as formulações de corante direto aquosas estáveis da presente invenção.

20 Na formulação de corante direto aquosa da presente invenção, a amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica (b) usada na síntese do Amarelo Direto 11 reduzido ou termicamente tratado ou seus derivados é, de maneira preferível, quase completamente removida através da nanofiltração e está preferivelmente presente em uma quantidade de não mais do que 0,9 % em peso do peso total da formulação de corante direto aquosa. Mais 25 particularmente, a amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica (b) está presente em uma quantidade de 100 ppm a 0,1 % em peso do peso total da formulação de corante direto aquosa.

Em uma forma de realização preferida, a formulação de corante direto aquosa compreende (e) um ou mais conservantes em uma

quantidade de 100 a 500 ppm.

Os conservantes (a ser indicados também como “biocidas”) usados nas formas de realização da presente invenção são em geral usadas para proteger as dispersões aquosas de corante contra microorganismos. Os biocidas particularmente preferidos usados de acordo com a presente invenção são 2-metil-2H-isotiazol-3-ona e 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, sozinhos ou em combinação.

A formulação de corante direto aquosa tem preferivelmente um baixo teor de sulfato. O teor de sulfato é preferivelmente menor do que 0,5 % em peso, mais preferivelmente menor do que 0,3 % em peso e mais preferivelmente menor do que 0,1 % em peso, com base no peso total da formulação de corante direto aquosa.

Os corantes diretos estão presentes na formulação de corante direto aquosa em geral na forma de seus sais. O corante obtido através da reação de Amarelo Direto 11 preferivelmente tem íons metálicos alcalinos tais como íons de sódio, potássio e especialmente lítio como contra-íons.

O Amarelo Direto 11 é um corante de estilbeno que é preferivelmente obtido como produto da auto-condensação do ácido 4-nitro-2-tolueno- sulfônico em um meio alcalino aquoso. Sua reação com agentes de redução tais como glicose ou sulfeto de sódio fornece uma variedade de corantes tendo tonalidades avermelhadas incluindo Laranja Direto 15 (CI 40002/40003). Todos estes corantes são misturas de corantes de constituição incerta. O Laranja Direto 15 é uma mistura cujo ângulo de matiz CIELAB em celulose alvejada varia na faixa de 45 a <55 no espaço de cores. Reduzir o Amarelo Direto 11 com quantidades variantes de glicose ou outros agentes de redução com relação ao ácido nitrotoluenossulfônico ou tratá-lo termicamente fornece as misturas de corantes com tonalidades que variam de um ângulo de matiz de 75, quando pouco agente de redução é usado, até 45 com quantidades maiores de agente de redução. Esta mudança batocrômica na

matiz também é indicada como o “avermelhamento” do Amarelo Direto 11. São preferidos os corantes laranja amarelados (então chamados corantes parcialmente avermelhados) que são obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11 e cujo ângulo de matiz na celulose alvejada é na faixa de 55 a 75.

A preferência é dada às formulações de corante direto aquosas cuja composição de corante compreende de 70 a 99 % em peso de um ou mais corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, de 1 a 30 % em peso de um corante azul direto ou corante preto direto e/ou de 0 a 20 % em peso de um corante vermelho direto; com base na composição de corante direto.

São particularmente preferidas as formulações de corante direto aquosas cuja composição de corante compreende de 70 a 99 % em peso de Amarelo Direto 11 parcialmente avermelhado, de 1 a 15 % em peso de um corante azul ou preto direto e de 0 a 10 % em peso de um corante vermelho direto, com base na composição de corante.

A preferência muito particular é dada às formulações aquosas de corante direto cuja composição de corante compreende

de 70 a 99 % em peso de um corante obtenível através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, preferivelmente Amarelo Direto 11 parcialmente avermelhado;

de 1 a 15 % em peso de um corante selecionado de Azul Direto 15, 273, 279, 281, 290, 301 ou Preto Direto 19, 168; e

de 0 a 10 % em peso de um corante selecionado de Vermelho Direto 81, 239 e 254.

Um avermelhamento do Amarelo Direto 11 é obtido, por exemplo, reagindo este com formaldeído ou através da condensação básica do ácido 4-nitro-2-toluenossulfônico na presença de formaldeído. O avermelhamento é adicionalmente obtido adicionando-se glicose ou sulfeto de

sódio. Outras reações de avermelhamento devem ser encontradas no Índice de Cores e suas referências na literatura para os corantes C.I. 40001, 40002, 40003.

5 São preferivelmente usados os corantes que são obtidos através da reação do Amarelo Direto 11 com um agente de redução orgânico como, por exemplo, aldeídos de hidroxila tais como pentoses, hexoses e heptoses, preferivelmente glicose. Os corantes parcialmente avermelhados preferidos são obteníveis através da redução sub-estequiométrica com base no ácido nitrotoluenossulfônico.

10 Os corantes parcialmente avermelhados preferidos de maneira particular são obtidos através da reação de Amarelo Direto 11 com de 0,005 a 0,15 mol de hidroxil aldeído, especialmente glicose, por mol de ácido nitrotoluenossulfônico usado. Quando a matiz desejada é obtida, a reação de avermelhamento pode ser interrompida através da neutralização e  
15 resfriamento.

A síntese de Amarelo Direto 11 é conhecida. O Amarelo Direto 11 é geralmente obtido aquecendo-se uma solução alcalina aquosa de ácido nitrotoluenossulfônico. A reação de ácido nitrotoluenossulfônico com um hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sódio ou  
20 preferivelmente hidróxido de lítio produz primeiro o sal de ácido nitrotoluenossulfônico, e este condensa no aquecimento de 40 a 80°C no meio básico para formar o corante azo de estilbeno.

Antes da reação de condensação, a mistura pode ser misturada com uma amina solúvel em água, preferivelmente um alcanolamina, em uma  
25 quantidade de 0,1 a 1,0 mol de alcanolamina por mol de ácido nitrotoluenossulfônico. As alcanolaminas adequadas são, por exemplo, etanolamina, isopropanolamina ou preferivelmente dietanolamina. É acreditado que tal adição tem um efeito solubilizante nos intermediários de reação.

Após a condensação e resfriamento, a mistura alcalina é neutralizada, em geral, por exemplo com ácido acético ou sulfúrico, a um pH na faixa de 7 a 9.

Preferivelmente, o corante parcial ou completamente avermelhado é preparado usando um Amarelo Direto 11 que é obtenível através da reação de 1 mol de ácido nitrotoluenossulfônico com de 1,4 a 2,0 mol de hidróxido de lítio, mais preferivelmente de 1,6 a 1,9 moles, adição de 0,1 a 1,0 mol de alcanolamina, aquecendo a mistura de reação de 40 a 80°C e a neutralizando.

A amina solúvel em água é preferivelmente dietanolamina com ou sem uma ou mais aminas adicionais, especialmente uma alcanolamina. Em uma primeira forma de realização, a amina solúvel em água compreende pelo menos >90 % em peso, com base na quantidade total de amina solúvel em água, de dietanolamina. Em outra forma de realização preferida, a amina solúvel em água compreende de 60 % a 90 % em peso de dietanolamina e de 10 % a 40 % em peso de uma amina solúvel em água outra que não dietanolamina.

De uma maneira particularmente preferida, a síntese de Amarelo Direto 11 e a etapa de avermelhamento são realizadas sem isolamento interveniente do Amarelo Direto 11. O corante parcialmente avermelhado é depois obtenível diretamente através da reação de 1 mol de ácido nitrotoluenossulfônico com de 1,4 a 2,0 mol de hidróxido de lítio, adição de 0,1 a 1,0 mol de alcanolamina, aquecendo a mistura de reação de 40 a 80°C, reagindo com de 0,005 a 0,15 mol de glicose, com base em um mole de ácido nitrotoluenossulfônico usado e neutralização.

A temperatura é preferivelmente mantida constante ou elevada de maneira contínua, em uma maneira linear ou não-linear, ou de maneira periódica durante a ligação e redução. A diferença de temperatura entre o início da reação de ligação e o término da reação de redução pode ser de até

40°C. Geralmente, esta diferença é na faixa de 0 a 25°C.

As formulações de corante direto aquosas preferidas compreendem de 10 a 25 % em peso da composição de corante direto, até 0,9 % em peso da amina solúvel em água e até 0,9 % em peso de uréia, com base no peso total da formulação aquosa, em que a quantidade total de amina solúvel em água e uréia preferivelmente não excede 1 % em peso. A preferência particular é dada às formulações líquidas aquosas que compreendem de 15 a 20 % em peso da composição de corante direto, até 0,2 % em peso da amina solúvel em água, preferivelmente de 0,01 a 0,2 % em peso e mais preferivelmente de 0,01 a 0,1 % em peso, e até 0,75 % em peso de uréia, preferivelmente de 0,01 a 0,75 % em peso, mais preferivelmente de 0,01 a 0,1 % em peso. Além disso, as formas de realização são formulações de corante direto aquosas que contém corantes os quais podem ser formulados completamente isentos de uréia, por exemplo contendo de 0 a 0,75 % de uréia, por exemplo, quando não há uso de corantes azuis.

Os derivados de Amarelo Direto 11 usados na formulação de corante direto aquosa da presente invenção são preferivelmente nanofiltrados. Opcionalmente, outros corantes na composição de corante podem ser nanofiltrados. A nanofiltração é, em geral, realizada diretamente após a síntese e serve para remover sais e materiais orgânicos de baixo peso molecular. Isto é efetuado trazendo-se a solução de corante bruto em contato com uma membrana adequada permitindo a passagem de substâncias tendo pesos moleculares entre 300 e 2000 Daltons em uma temperatura e pressão específicas. Uma vez que a composição desejada é obtida, a nanofiltração é continuada até a concentração de corante alvejada ser obtida.

Como um resultado da nanofiltração, os derivados de Amarelo Direto 11 obtidos através do processo de redução ou tratamento térmico descrito acima podem ser obtidos, os quais contêm <0,2 % em peso de íon de sulfato e <0,2 % em peso de dietanolamina. Foi surpreendentemente

descoberto que as formulações de corante direto muito estáveis podem ser obtidas com estes derivados de Amarelo Direto 11 purificados através da nanofiltração sem o uso de auxiliares de formulação adicionais tais como alcanóis C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxamidas, cetonas ou ceto álcoois, mono-, oligo- ou polialquilenos glicóis ou tioglicóis, éteres de aquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de álcoois poliídricos ou ésteres de aquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de álcoois poliídricos. Outros aditivos comumente usados incluem lactamas, uréias cíclicas, ácidos poliacrílicos, derivados do ácido poliláctico, acetatos de polivinila, álcoois polivinílicos, polvinilpirrolidonas, copolímeros de polissiloxanos, dos respectivos monômeros, bem como oligômeros de óxido de etileno ou óxido de propileno ou derivados destes.

A invenção é, além disso, direcionada a um processo para a preparação das formulações de corantes, que compreendem misturar a2) de 1 a 50 % em peso de um corante azul, preto e/ou vermelho direto ao a1) de 50 a 99 % em peso de um corante ou mistura de corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, e, opcionalmente, água, em que as porcentagens para (a1) e (a2) se relacionam com o peso total da formulação de corante direto aquosa.

Além disso, a presente invenção é direcionada ao uso da formulação de corante direto aquosa aqui descrita para a tintura do papel.

Finalmente, a presente invenção é direcionada ao papel, que foi tingido com uma formulação de corante direto aquosa, como aqui definido.

As formulações de corante direto da presente invenção têm excelente estabilidade no armazenamento. Estas fornecem uma boa coloração do papel, especialmente na polpa. É de vantagem particular que pode haver menos material orgânico na água residual na fabricação do papel. A saber, a invenção permite a redução da quantidade de aditivos como, por exemplo, aminas e uréia que são carregadas na água residual a partir da qual devem ser

removidas por um tratamento elaborado.

### Exemplos

Os seguintes Exemplos ilustram a invenção sem intenção de serem restritivos por natureza. As partes e porcentagens são em peso a menos que de outro modo determinado.

Os corantes diretos usados nos seguintes Exemplos de 1 a 13 foram obtidos através de procedimentos habituais por intermédio da condensação do ácido 4-nitro-2-toluenossulfônico e redução. Em seguida, a mistura de reação foi submetida à nanofiltração. A nanofiltração é geralmente realizada diluindo-se a solução de corante bruta solução com 0,5 em volume (metade do volume da solução de corante) de água deionizada, depois a trazendo esta solução em contato com uma membrana de poliéter sulfona NTR-7430 a 50°C e 25 bars de pressão. Aproximadamente de 1 a 2 volumes de água deionizada são necessários para este processo para remover sais e subprodutos. uma vez que os níveis de sais desejados são obtidos, a nanofiltração é continuada até a intensidade de cor apropriada ser obtida.

### Exemplo 1

Síntese de Laranja Direto 15 (DOR 15)

3,1 kg de LiOH·1H<sub>2</sub>O foram adicionados a 39,5 kg de ácido 4-nitro-2-toluenossulfônico a 40 % contendo aproximadamente 2 % de ácido sulfúrico em um recipiente de aço seguido por 6,2 kg de dietanol amina. Esta solução foi depois adicionada a uma solução de 3,1 kg de LiOH·1H<sub>2</sub>O em 20 kg de água deionizada em um segundo recipiente de aço em uma temperatura de 70 a 75°C em um período de 2 horas depois agitado por 3 horas adicionais de 70 a 75°C. Neste tempo uma solução de 1,6 kg de glicose 1H<sub>2</sub>O em 9,0 kg de água foi rapidamente adicionada à mistura de reação e o aquecimento foi continuado por 2 horas adicionais a 75°C.

Para o material nanofiltrado: Após resfriar, ácido sulfúrico foi adicionado para diminuir o pH para de 8 a 9. Depois a mistura de reação bruta

foi diluída com 40 kg de água deionizada e nanofiltrada como mencionado acima para fornecer 124 kg de uma solução de DOR 15 tendo um teor de dietanolamina de 0,1 % e um teor de sulfato de <0,1 %.

Para os exemplos comparativos, não nanofiltrados: Após resfriar, ácido sulfúrico foi adicionado para diminuir o pH para 10,5. 12,4 kg de uréia, 2,5 kg de monoetanolamina e 25,5 kg de água foram adicionados para fornecer 124 kg de DOR 15 contendo 10 % de uréia e um total de 7 % de alcoolaminas. A diminuição do pH para 9 com ácido sulfúrico ou acético não forneceu uma solução de corante estável no armazenamento: >1,6 % de sedimento foi formado no armazenamento a 50°C por 4 semanas. As misturas marrons com base em DOR 15 sintetizadas de acordo com este procedimento são análogas àquelas reivindicadas na EP 1548069.

#### Exemplos 2 a 13

20,6 g de LiOH·H<sub>2</sub>O foram adicionados a 263 g de ácido 4-nitro-2-toluenossulfônico a 40 % contendo aproximadamente 2 % de ácido sulfúrico seguido por 0 a 41,2 g (ver a Tabela 1) de dietanolamina. Esta solução foi depois adicionada a uma solução de 20,6 g de LiOH·H<sub>2</sub>O em 140 g água deionizada em uma temperatura de 73 a 77°C durante um período de 2 horas. A mistura de reação foi depois agitada por um período de 3 horas adicionais. Depois uma solução de 0 a 10,8 g (ver a tabela 1) de glicose 1 H<sub>2</sub>O em 60 g de água foi rapidamente adicionada à mistura de reação e o aquecimento foi continuado por outras 2 horas a 75°C.

Para o material nanofiltrado: Após resfriar, aproximadamente 20 g de ácido sulfúrico foi adicionado para diminuir o pH de 8 a 9. Depois a mistura de reação bruta foi diluída com 250 g de água deionizada e nanofiltrada como mencionado acima para fornecer, após a concentração, 826 g de uma solução de DOR 15 tendo um teor de dietanolamina de 0,1 % e um teor de sulfato de <0,1 %.

Para os exemplos comparativos, não nanofiltrados: Após

resfriar, ácido sulfúrico foi adicionado para diminuir o pH para 10,5. 82,5 g de uréia, 1,7 g de monoetanolamina e 198 g de água foram adicionados para fornecer 826 g de soluções de corante contendo 10 % de uréia e um total de 7 % de alcoolaminas. As misturas marrons com base nos corantes sintetizados de acordo com este procedimento são análogas às aquelas reivindicadas na EP 1548069.

De modo a determinar as propriedades de cores dos materiais sintetizados, uma folha colorida foi produzida da seguinte maneira:

10 g de uma mistura 50/50 de polpas de papel pardo branqueadas com abeto e cinzas refinados a 22° SR foram adicionados a 460 ml de água de torneira e agitados por uma hora. O pH foi ajustado a 7 através da adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. A quantidade do corante especificado necessário para obter uma profundidade de referência de 0,2 foi adicionada (2,05 a 2,6 %) e a agitação foi continuada por 15 minutos. O volume total da mistura foi ajustado a 700 ml através da adição de água de torneira. 300 ml da suspensão foram vertidos em um molde de folha Lhomargy. A água foi removida através de sucção e a folha resultante foi secada entre as folhas de papel de absorção em secador cilíndrico laboratorial. O papel de absorção foi depois removido e as folhas coloridas armazenadas no escuro na temperatura ambiente por 24 horas antes da medição de seu espaço de cor (CIELAB) com um espectrômetro Elephro 3000 Datacolor. As três coordenadas de CIELAB são os eixos L\*, a claridade, a\*, o vermelho (+) -verde (-), e os eixos b\*, o amarelo (+) – azul (-). O ângulo da matiz h\* bem como o brilho C\* são derivados de a\* e b\*. Para mais informações na origem exata destes valores, as normas DIN, DIN 5033: Farbmessung e DIN 6174: Farbmétrische Bestimmung von FarbmaRzahlen and Farbabstãnden im angenahert gleichformigen CIELAB-Farbenraum podem ser consultadas. Como pode ser visto na Tabela 1, o ângulo de matiz do corante depende muito da quantidade de dietanolamina e glicose usada. Embora não seja

explicitamente mostrado nos exemplos, a adição de uréia e/ou aminas no término da reação não tem influência no ângulo da matiz.

Tabela 1

Exemplo	Dietanolamina (g)	Glicose x H <sub>2</sub> O (g)	h (ângulo da matiz)
1			55,2
2	41,2	3,24	64,9
3	41,2	3,24	65,1
4	41,2	0	69,2
5	41,2	0	69,25
6	41,2	1,62	67,2
7	20,6	0	71,3
8	20,6	1,62	69,55
9	20,6	3,24	67,1
10	10,3	0	72,4
11	10,3	1,62	71,55
12	10,3	3,24	69,6
13	0	0	73,7

Teste da Estabilidade no Armazenamento

5 As formulações foram preparadas combinando-se as soluções de corante indicadas. Note que as concentrações das soluções de corante individuais variam de 11,7 a 12,7 % com a exceção de Preto Direto 19 que é ~18 %. As misturas deste modo obtidas foram deixadas a 50°C por 4 semanas. A quantidade de sedimento que serve como uma medida da

10 estabilidade no armazenamento foi determinada por intermédio da centrifugação, decantação do sobrenadante líquido e a determinação do peso do resíduo sólido. Um resultado de <0,1 % indica que nenhuma sedimentação ocorre. Os resultados são mostrados na Tabela 2. Como pode ser visto a partir da Tabela 2, as formulações de corante direto estáveis podem ser obtidas, as

15 quais contêm quantidades insignificantes de aminas solúveis na água ou uréia. Note que das misturas marrons de acordo com a presente invenção, somente aquelas com base em Azul Direto 301 contêm uréia e, mesmo nesse caso, menos do que 0,5 % (a forma comercial de Azul Direto 301 usado contém 5 % de uréia). Deste modo, as novas formulações de acordo com a invenção

20 contêm no máximo 0,75 % de uréia. Uma comparação dos pares de Exemplos 14 e 22, 18 e 21, 19 e 24 e 20 e 23 mostram que as formulações de acordo

com a presente invenção também são mais estáveis do que aquelas de acordo com o estado da técnica.

Tabela 2

Exemplo Nº	Formulação	Quantidade de depósito em % após o armazenamento por 4 semanas a 50° C	Concentração de amina	Concentração de uréia
14	86,3 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado) 5,8 % de Vermelho Direto 239 5,4 % de Azul Direto 301 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0,3%
15	89,7 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado) 7,8 % de Preto Direto 168 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0%
16	86,3 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado), 5,8 % de Vermelho Direto 239 5,4 % de Preto Direto 168 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0%
17	89,7 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado), 7,8 % de Preto Direto 19 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0%
18	86,3 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado), 5,8 % de Vermelho Direto 239 5,4 % de Preto Direto 19 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0%
19	53,0 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado), 40,5 % do Exemplo 8 nanofiltrado 4,0 % de Azul Direto 301 2,5 % de água deionizada	0,3%	< 0,1%	0,2%
20	53,0 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 nanofiltrado) 40,5 % do Exemplo 8 nanofiltrado 4,0 % de Preto Direto 19 2,5 % de água deionizada	<0,1%	< 0,1%	0%
21*	86,3 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 não filtrado) 5,8 % de Vermelho Direto 239 5,4 % de Preto Direto 19 2,5 % de água deionizada	1,7%	6,0%	8,6%
22*	86,3 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 não filtrado) 5,8 % de Vermelho Direto 239 5,4 % de Azul Direto 301 2,5 % de água deionizada	1,8%	6,0%	8,9%
23*	53,0 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 não filtrado) 40,5 % do Exemplo 8 não filtrado 4,0 % de preto Direto 19 2,5 % de água deionizada.	1,0%	6,5%	9,4%

24*	53,0 % de Laranja Direto 15 (Exemplo 1 não filtrado) 40,5 % do Exemplo 8 não filtrado 4,0 % de azul Direto 19 2,5 % de água deionizada.	0,4%	6,5%	9,6%
-----	---	------	------	------

\* Note que as misturas marrons dos Exemplos de 21 a 24 são preparadas a partir dos derivados de Amarelo Direto avermelhados que contêm 10 % de uréia e 7 % de alcoolaminas e são, portanto, análogos àqueles na EP 1548069.

#### Preparação de amostra de papel coloridos e medições de tonalidade

5                    10 g de uma mistura de polpas de papel pardo branqueadas com 70 % de pinho e 30 % de videiro refinados a 35° SR foram adicionados a 460 ml de água de torneira e agitados por uma hora. O pH foi ajustado a 7 através da adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. 1,5 % do corante especificado foi adicionado e a agitação foi continuada por 15 minutos. O

10 volume total da mistura foi ajustado para 700 ml através da adição de água de torneira. 300 ml da suspensão foi vertida em um molde de folhas de Lhomargy, e a água foi removida através de sucção e a folha resultante foi secada entre as folhas de papel de absorção em um secador laboratorial cilíndrico. O papel de absorção foi depois removido e a folha colorida

15 armazenada no escuro na temperatura ambiente por 24 horas antes da medição do seu espaço de cor (CIELAB) com um espectrômetro Elephro 3000 Datacolor. As coordenadas CIELAB podem ser encontradas na Tabela 3.

Tabela 3

Exemplo	Coordenadas CIELAB				
	L*	a*	b*	C*	h*
14 recentemente preparado	68,9	16,5	27,1	31,7	58,6
14, após 1 mês a 50° C	66,7	17,8	28,3	33,4	57,7
22 recentemente preparado	68,4	17,2	27,1	32,1	57,7
22, após 1 mês a 50° C	70,7	24,7	32,7	41,0	53,0
18 recentemente preparado	68,6	17,6	28,5	33,5	58,4
18, após 1 mês a 50° C	66,8	17,8	28,8	33,9	58,4
21 recentemente preparado	69,0	18,2	28,0	33,4	57,0
21 após 1 mês a 50° C	72,4	26,1	31,8	41,1	50,6
19 recentemente preparado	72,5	11,6	34,65	36,5	71,5
19, após 1 mês a 50° C	72,4	12,3	35,4	37,4	70,8
24 recentemente preparado	71,85	12,5	34,2	36,4	69,9

24, após 1 mês a 50° C	73,0	15,85	36,6	39,9	66,6
20 recentemente preparado	73,4	11,95	35,1	37,1	71,2
20, após 1 mês a 50° C	72,8	12,4	35,5	37,6	70,7
23 recentemente preparado	72,5	13,8	35,9	38,5	69,0
23, após 1 mês a 50° C.	74,5	18,7	37,5	42,0	63,5

A comparação das propriedades de cor dos papéis relevantes, 14 contra 22, 18 contra 21, 19 contra 24 e 20 contra 23, mostra claramente que a mudança na tonalidade no armazenamento a 50°C pode ser minimizada através da realização da presente invenção. A variação em todos os valores de cor é significativamente maior com as formulações análogas àquelas da EP 1548069.

## REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de corante direto aquosa, caracterizada pelo fato de que compreende

5 (a) de 5 a 25 % em peso de uma composição de corante direto que compreende

(a1) de 50 a 99 % em peso de um ou mais corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, e

(a2) de 1 a 50 % em peso de um corante azul, preto e/ou vermelho direto,

10 (todos com base na composição de corante)

(b) até 0,9 % em peso de uma amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica que compreende um grupo amino primário, secundário ou ternário e pelo menos outro grupo funcional selecionado de grupos amino primários, secundários e ternários, grupos OH e grupos éter, e

15 (c) até 0,9 % em peso de uréia; e

(d) água,

em que as porcentagens para (a), (b), e (c) se relacionam ao peso total da formulação de corante direto aquosa.

20 2. Formulação de corante direto aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de corante direto compreende

de 1 a 30 % em peso de um corante azul ou preto direto e/ou

de 0 a 20 % em peso de um corante vermelho direto, com base na composição de corante direto.

25 3. Formulação de corante direto aquosa de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que pelo menos um dos corantes (a1) e (a2) foi purificado através da nanofiltração ou ultrafiltração, por meio da qual a nanofiltração foi realizada com uma membrana polimérica de nanofiltração ou a ultrafiltração foi realizada com uma membrana

polimérica ou cerâmica com um corte de 1000 a 5000 Dalton.

4. Formulação de corante direto aquosa de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o(s) corante(s) (a1) foi(foram) purificado(s) através da nanofiltração.

5  
5. Formulação de corante direto aquosa de acordo qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de que compreende de 70 a 99 % em peso de um ou mais corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, 1 a 30 % em peso de um corante azul direto ou corante preto direto e/ou 0 a 20 % em peso de um corante vermelho direto; com base na composição de corante direto.

10  
6. Formulação de corante direto aquosa de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a amina solúvel em água saturada, cíclica ou acíclica (b) está presente em uma quantidade de 100 ppm a 0,1 % em peso do peso total da formulação de corante direto aquosa.

7. Formulação de corante direto aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um conservante.

20  
8. Processo para a preparação de formulações de corante, caracterizado pelo fato de que compreende misturar:

a2) de 1 a 50 % em peso de um corante azul, preto e/ou vermelho direto a a1) de 50 a 99 % em peso de um corante ou mistura de corantes obteníveis através da redução ou tratamento térmico de Amarelo Direto 11, e, opcionalmente, água,

25  
em que as porcentagens para (a1) e (a2) se relacionam ao peso total da formulação de corante direto aquosa.

9. Uso da formulação de corante direto aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser para o tingimento do papel.

10. Papel, caracterizado pelo fato de que foi tingido com uma formulação de corante direto aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7.