



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 354 438**

(51) Int. Cl.:

C09B 37/00 (2006.01)

C09B 67/26 (2006.01)

C09B 67/54 (2006.01)

C09B 35/42 (2006.01)

C09B 35/52 (2006.01)

C09B 35/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05745170 .0**

(96) Fecha de presentación : **18.05.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1756230**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de una formulación líquida de sales de ácido sulfónico de colorantes azoicos.**

(30) Prioridad: **19.05.2004 DE 10 2004 025 443**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.03.2011

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Schröder, Günter-Rudolf;**
Decker, Jürgen;
Reichelt, Helmut;
Klopp, Ingo;
Diefenbacher, Armin y
Voss, Hartwig

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA FORMULACIÓN LÍQUIDA DE SALES DE ÁCIDO SULFÓNICO DE COLORANTES AZOICOS.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una formulación líquida de sales de ácido sulfónico de colorantes azoicos.

Desde el inicio de la química de los colorantes son conocidos la vesuvina y sus productos de copulación, tal como el C.I. Direct Brown 44. De este modo, puede verse en el Colour Index, que se copulan, desde el punto de vista formal dos partes de ácido sulfanílico sobre una parte de vesuvina (Bismarck Brown C.I. 21000), para llegar al C.I. Direct Brown 44. La memoria descriptiva de la patente alemana, aquí citada, 46804 enseña la reacción de la vesuvina con el ácido sulfanílico. Sin embargo, el producto está impurificado con grandes cantidades de vesuvina, que son separadas por medio de una filtración. El colorante se obtiene a partir de la solución acuosa por medio de una precipitación por salificación. Sin embargo, un colorante obtenido por medio de una precipitación por salificación no es adecuado para la obtención de formulaciones líquidas, dado que tiene el inconveniente de presentar una carga de sal demasiado elevada. Por otra parte, tales etapas de aislamiento son muy costosas.

20

La publicación JP 61 296 069 enseña la obtención de la sal de litio del Direct Brown 44, llevándose a cabo la precipitación del ácido a partir de la sal de sodio y, a continuación, se prepara la sal de litio con hidróxido de litio.

Por otra parte, la solicitud PCT más antigua PCT/EP/03/12803 enseña la obtención de una formulación líquida del Direct Brown 44 a partir de la m-fenilendiamina sin aislamiento intermedio de la vesuvina, por medio del aislamiento del Direct Brown 44 en la forma ácida y subsiguiente disolución en bases acuosas.

25

Todos estos procedimientos del estado de la técnica comprenden una etapa intermedia, en la que el colorante es aislado en forma de producto sólido, con objeto de separar de este modo la carga de sal o las impurezas. Por el contrario, en la práctica se pretende evitar una elaboración como producto sólido, lo cual requiere, por regla general, una filtración y, por lo tanto, también un producto sólido que

30

- 2 -

pueda ser perfectamente filtrable.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención, consiste en proporcionar un procedimiento, cuyo resultado proporciona una formulación líquida pobre en sales, estable al almacenamiento de los colorantes y que evite un aislamiento intermedio de un producto sólido.

Esta tarea se resuelve por medio de un procedimiento para la obtención de una formulación líquida de sales de ácido sulfónico de colorantes azoicos por medio de la copulación de una cantidad, al menos equimolar, de ácidos aminoarilsulfónicos diazotados I



significando Ar fenileno, que puede estar monosustituido por sulfo, o significa naftileno, que puede estar sustituido una o dos veces por sulfo y/o que puede estar monosustituido por hidroxilo, sobre el producto de copulación de una fenilendiamina sobre sí misma que, en caso dado, está sustituida por metilo, **caracterizado porque** se disuelve el colorante azoico en básico y, a continuación, se lleva a cabo una nanofiltración.

Los colorantes precipitan bajo las condiciones de la copulación en forma de productos sólidos de tal manera, que se obtiene una suspensión acuosa. Debe entenderse por el concepto de disolución en básico, que se disuelve el colorante azoico, ajustándose el valor del pH de la mezcla de la reacción, es decir a un valor del pH situado en el intervalo comprendido entre 8 y 14. De manera preferente, esto se lleva a cabo por medio de una dosificación de la base a la mezcla acuosa de la reacción. En este caso, se da preferencia, desde el punto de vista de la ingeniería del procedimiento, a la adición de la base en forma de solución acuosa sobre la adición en forma de producto sólido.

Son adecuadas aquellas bases, cuyos cationes mantienen a los colorantes en solución, a título de contraiones, tales como las soluciones acuosas de hidróxido de litio, de sodio y de potasio. Por otra parte, son adecuadas las bases nitrogenadas tales como el agua amoniacal, las aminas sustituidas tales como las monoalquilaminas, las dialquilaminas o las trialquilaminas, los hidróxidos de tetraalquilamonio o de

- 3 -

benciltrialquilamonio o aquellas aminas, que se deriven de los heterociclos nitrogenados, saturados, con cinco o con seis miembros, tales como la pirrolidina, la piperidina, la morfolina o la piperazina o sus productos N-monoalquilsustituidos o N,N-dialquilsustituidos. En este caso debe entenderse por alquilo, en general, alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 hasta 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido por uno o por dos grupos hidroxilo y/o que puede estar interrumpido por uno hasta cuatro átomos de oxígeno en función éter.

De manera preferente, el colorante es disuelto en lejía de hidróxido de sodio y en una base nitrogenada. Son preferentes la lejía de hidróxido de sodio y, a título de base nitrogenada, el agua amoniacal y las aminas sustituidas tales como las monoalquilaminas, las dialquilaminas y las trialquilaminas, dado que estas proporcionan formulaciones líquidas especialmente estables. En este caso se entenderá por alquilo, alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 4 átomos de carbono, que puede estar sustituido por uno o por dos grupos hidroxilo y/o que puede estar interrumpido por uno hasta dos átomos de oxígeno en función éter. Será especialmente preferente la lejía de hidróxido de sodio en combinación con agua amoniacal. El agua amoniacal es una solución de amoniaco en agua con una concentración comprendida entre un 20 y un 30 % en peso.

La relación entre la lejía de hidróxido de sodio y la base nitrogenada, especialmente el agua amoniacal, es variable. Por regla general, son empleados desde 0,1 hasta 1,9 moles de lejía de hidróxido de sodio por cada mol de colorante. La cantidad de base restante, que es necesaria para llevar a cabo la disolución de toda la cantidad del colorante es la base nitrogenada, de manera preferente el agua amoniacal. En el caso de un colorante con dos grupos sulfo, la cantidad total formada por la lejía de hidróxido de sodio y por la base nitrogenada, tiene que ser aproximadamente mayor que 2 moles con relación a 1 mol de colorante. De manera preferente, la lejía de hidróxido de sodio y la base nitrogenada, de manera preferente el amoniaco, deben ser empleados en una relación molar comprendida entre 0,1/1,9 y 1,9/0,1, de manera preferente comprendida entre 0,7/1,3 y 1,3/0,7, de manera especial comprendida entre 0,9/1,1 y 1,1/0,9 y de manera especialmente preferente en una relación aproximadamente molar. El aporte de la lejía de hidróxido de sodio y de la base nitrogenada puede ser llevado a cabo de forma independiente o puede ser

- 4 -

llevada a cabo en forma de mezcla o puede constituir una combinación de ambas formas. Por motivos económicos se elige el valor del pH de tal manera, que el colorante esté exactamente disuelto en su totalidad.

De manera preferente, el valor del pH es ajustado a un valor situado en el
5 intervalo comprendido entre 8,5 y 11, de manera preferente entre 8,5 y 10,5, en particular entre 9 y 9,5. Desde el punto de vista técnico son posibles perfectamente, también, valores mayores pero, sin embargo, de conformidad con el valor pK_B de la base nitrogenada será separada entonces una cantidad excesiva de base por medio de la nanofiltración, lo cual no sería económico.

10 La nanofiltración, que se lleva a cabo a continuación, sirve para llevar a cabo la eliminación de las sales y, en caso dado, para llevar a cabo la concentración de la solución del colorante. A título de membranas preferentes en la unidad de separación por membrana, que es empleada de conformidad con la invención, son empleadas
15 membranas de nanofiltración, que estas comercialmente disponibles, con límites de separación comprendidos entre 200 Daltons y 2.000 Daltons, de manera especialmente preferente entre 200 Daltons y 1.000 Daltons. Las presiones transmembranales están comprendidas entre 1 y 50 bares a temperaturas de hasta 100°C.

En general, las presiones transmembranales mas elevadas conducen a
20 mayores flujos de permeato. Las temperaturas más elevadas conducen, en principio, a mayores flujos de permeato y, por lo tanto, son preferentes, en tanto en cuanto no se produzca una descomposición del producto.

Para la unidad de separación por membrana entran en consideración todas las membranas, que sean estables en el sistema correspondiente bajo las condiciones
25 necesarias para llevar a cabo la separación. Las capas de separación de las membranas, que pueden ser empleadas, pueden estar constituidas por polímeros orgánicos, cerámica, metal, carbono o por combinaciones de los mismos y deben ser estables en el medio de la reacción y a la temperatura del proceso. Por motivos mecánicos, las capas de separación están dispuestas, por regla general, sobre una
30 estructura de soporte porosa que comprenda una o varias capas, que están constituidas por el mismo material que la capa de separación o incluso por, al menos, un material diferente del de la capa de separación. Ejemplos a este respecto son las

- 5 -

capas de separación constituidas por cerámica y las estructuras de soporte constituidas por metal, cerámica o material sintético, las capas de separación constituidas por material sintético y las estructuras de soporte constituidas por metal, cerámica o carbono, las capas de separación constituidas por polímeros y las
5 estructuras de soporte constituidas por polímero, metal, cerámica, o cerámica sobre metal. A título de capas polímeras de separación son empleadas, por ejemplo, polisulfona, poliétersulfona, polidimetilsiloxano (PDMS), poliéterétercetona, poliamida y poliimida.

Son especialmente preferentes las membranas inorgánicas, de manera especial las membranas con capas de separación cerámicas. En comparación con las
10 membranas con capas de separación polímeras, se consigue con estas membranas un paso mejorado de las sales y un mayor flujo de permeato. A título de capas de separación cerámicas son empleadas, por ejemplo el α -Al₂O₃, el ZrO₂, el TiO₂, el SiC o los materiales cerámicos mixtos.

Se ha encontrado ahora, que las membranas con capas de separación cerámicas son adecuadas de manera excelente para llevar a cabo la nanofiltración de colorantes directos aniónicos así como los colorantes catiónicos. De manera preferente, son empleadas para llevar a cabo la nanofiltración de colorantes directos aniónicos. La posibilidad de aplicación de las membranas tanto para los colorantes
15 aniónicos así como, también, para los colorantes catiónicos tiene un gran significado desde el punto de vista económico, dado que eleva claramente la flexibilidad de una instalación y, de este modo, únicamente se requiere una membrana de nanofiltración para llevar a cabo la producción de colorantes diferentes.

Las membranas son empleadas, de manera usual, en carcasas resistentes a la
25 presión, que permitan la separación entre el retentato (residuo rico en colorante) y el permeato (filtrado pobre en colorante) a las condiciones que son necesarias para llevar a cabo la separación. Las membranas pueden estar realizadas con una geometría plana, tubular, en forma de elemento que presenta canales múltiples, una geometría capilar o enrollada, para las correspondientes carcasas a presión que están
30 disponibles, que permitan una separación entre el retentato y el permeato. De conformidad con las necesidades superficiales, el elemento de membrana puede contener varios canales. Por otra parte pueden estar reunidos varios de estos

- 6 -

elementos en una carcasa para formar un módulo. La velocidad de rebosado en el módulo está comprendida, en función de la geometría del módulo entre 0,2 y 10 m/s. En este caso, los valores típicos se encuentran entre 0,2 y 0,4 m/s en el caso de una geometría arrollada y entre 1 y 6 m/s en el caso de una geometría tubular.

5 Por regla general, por medio de la disolución del colorante en básico se obtiene una solución de colorante cuyo contenido en colorante está comprendido entre un 3 y un 10 % en peso. Una solución de este tipo puede ser liberada de las sales directamente por medio de una nanofiltración y, en caso dado, puede ser concentrada. Cuando se presente una solución concentrada del colorante, podrá ser
10 preferente llevar a cabo una dilución de la mezcla con agua hasta una solución del colorante con una concentración comprendida entre un 3 y un 6 % en peso, con objeto de conseguir mayores velocidades de flujo durante la filtración y de aumentar, de este modo, los rendimientos espacio-tiempo.

 De manera preferente se lleva a cabo una parte de la etapa de nanofiltración
15 en forma de diafiltración. Una diafiltración se **caracteriza porque** el permeato retirado es reemplazado total o parcialmente por un medio de diafiltración adecuada. En el procedimiento de conformidad con la invención es reemplazado el permeato, de manera preferente por una solución acuosa de una base nitrogenada, con objeto de mantener constante el valor del pH. De manera sorprendente, la relación de los
20 cationes sodio/amonio corresponde a la relación que había sido ajustada antes de la filtración, a pesar de la modificación de la concentración del colorante y de la separación de la base nitrogenada después de la nanofiltración.

 En una variante preferente, se consigue, con una cantidad total de permeato, que corresponde entre 1 y 10 veces a la cantidad de la solución en bruto del colorante
25 empleada, reducir la cantidad de sales inorgánicas (de manera especial de NaCl) a una proporción < 2 % en peso referido al colorante puro al 100 %.

 La sustitución del permeato en la etapa de diafiltración puede llevarse en este caso tanto en porciones así como, también, de manera continua. En este caso es ventajoso, con frecuencia, para el procedimiento, de conformidad con la invención,
30 en el sentido de una buena separación de las sales, llevar a cabo en primer lugar una concentración por medio de una nanofiltración y, a continuación, una diafiltración. En caso dado, puede ser repetida la secuencia formada por la concentración y por la

diafiltración.

A título de componentes diazoicos I deben ser citados los ácidos aminoarilsulfónicos tales como el ácido o-aminobencenosulfónico, el ácido m-aminobencenosulfónico y el ácido p-aminobencenosulfónico, el ácido 1-aminobenceno-3,5-disulfónico, el ácido 1-aminobenceno-2,4-disulfónico, el ácido 1-aminobenceno-2,5-disulfónico, el ácido 1-naftilamino-2-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-3-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-4-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-5-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-6-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-7-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-8-sulfónico, el ácido 1-naftilamino-3,6-disulfónico, el ácido 1-naftilamino-3,8-disulfónico, el ácido 1-naftilamino-4,7-disulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico, el ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico, el ácido 2-naftilamino-5-sulfónico, el ácido 2-naftilamino-6-sulfónico, el ácido 2-naftilamino-7-sulfónico, el ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico, el ácido 2-naftilamino-1,5-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-3,6-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-4,8-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-5,7-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-6,8-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-3,6-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-5,7-disulfónico, el ácido 2-naftilamino-3,6,8-trisulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico, el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 2-amino-3-hidroxinaftalin-6-sulfónico y el ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico.

Son preferentes los ácidos aminoarilsulfónicos, en los que Ar significa fenileno o naftileno, que pueden estar substituidos, de manera respectiva, por un grupo sulfo. Siendo especialmente preferentes el ácido o-aminobencenosulfónico, el ácido m-aminobencenosulfónico y el ácido p-aminobencenosulfónico, de manera especial el ácido sulfanílico (ácido p-aminobencenosulfónico).

Como componentes de copulación deben ser citados los productos de copulación consigo misma de una fenilendiamina que, en caso dado, está substituida por metilo. Estos productos son mezclas de colorantes azoicos, cuyo componente principal es un colorante bisazoico. Los productos de copulación adecuados son las toluenodiaminas tales como la 2,3- toluenodiamina, la 2,4- toluenodiamina, la 2,5- toluenodiamina y la 2,6- toluenodiamina, así como la 3,4-toluenodiamina y, de

- 8 -

manera preferente, la 2,4-toluenodiamina, cuyo producto de copulación consigo misma es el Basic Brown 4 (C.I. 21010). La vesuvina es especialmente preferente, que es el producto de copulación con la m-fenilendiamina consigo misma.

La diazotación de los ácidos aminoarilsulfónicos I se lleva a cabo con agentes
5 de diazotación usuales tal como el ácido nitroso, que se forma en ácidos a partir de los nitritos alcalinos. Por otra parte son agentes de diazotación adecuados el ácido nitrosilsulfúrico y los nitritos de alquilo, de manera especial el dinitrito de neopentilglicol.

Un a vez destruido el nitrito en exceso, por ejemplo con ácido
10 amidosulfónico, se lleva a cabo el aporte de la mezcla de la reacción, que contienen la sal de diazonio a la solución, por regla general acuosa, del producto de copulación de una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo. La copulación se lleva a cabo de manera preferente en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8, de manera especialmente preferente comprendido entre 5 y
15 6.

El valor del pH para llevar a cabo la copulación es ajustado con agentes, que son conocidos por el técnico en la materia. Las bases, que son adecuadas a este respecto, son por ejemplo los hidróxidos metálicos básicos tal como la lejía de hidróxido de sodio, los carbonato metálicos básicos tales como el carbonato de sodio,
20 el hidrógenocarbonato de sodio, o el dihidrógenofosfato de sodio, las aminas tal como la etanolamina, o las sales alcalinas de los ácidos carboxílicos tales como el acetato de sodio, el acetato de litio, el acetato de potasio, el formiato de sodio, el propionato de sodio, el oxalato de sodio, el succinato de sodio, el glutamato de sodio, el adipinato de sodio, el glicolato de sodio, el lactato de sodio, el malato de
25 sodio, el citrato de sodio, el tartrato de sodio, el fumarato de sodio o maleinato de sodio.

Los componentes diazoicos I pueden ser empleados individualmente o en mezclas. Cuando se emplea las mezclas se obtienen mezclas de colorantes, que también contienen colorantes substituidos de manera asimétrica. De conformidad con
30 una variante preferente del procedimiento no son copuladas mezclas de componentes diazoicos. Desde un punto de vista puramente formal, cuando se lleva a cabo la copulación bimolar de un componente diazoico I sobre el producto de copulación de

- 9 -

una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo, se obtienen un colorante simétrico. Sin embargo, por regla general se presenta una mezcla, que está constituida, entre otras cosas, por el producto de copulación sencillo, doble, triple y cuádruple.

5 La copulación se lleva a cabo por regla general en el intervalo de temperaturas comprendida entre 0 y 20°C. Con el fin de completar la reacción se calienta, de manera preferente, a temperaturas comprendidas entre 20 y 30°C.

 De manera preferente son empleados, por 1 mol de componente de copulación, entre 1 y 4, de manera especialmente preferente entre 1,5 y 2,5, de
10 manera especial entre 1,8 y 2,2 moles de componente diazoico. De este modo puede alcanzarse en la mezcla del producto, por regla general, un contenido < 10 % en peso del producto de la copulación de una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituido por metilo.

 A pesar de este bajo contenido en producto de copulación de una
15 fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo, hubiera sido de esperar, que está cubriese, en un corto espacio de tiempo, a las membranas de nanofiltración, dado que solo se disuelve con dificultad en agua en medio alcalino. De manera sorprendente, este efecto no se presenta, sino que, por el contrario, este producto de copulación se mantiene en solución. Una explicación sería, que el medio
20 de la reacción tiene un efecto promotor de la disolución. En el caso de una variante del procedimiento especialmente preferente se copula la una fenilendiamina que, en caso dado, está metilada, consigo misma y se hace reaccionar este producto de la copulación, sin aislamiento intermedio, para formar el colorante azoico de ácido sulfónico, llevándose a cabo la copulación de una cantidad al menos equimolar del
25 ácido aminoarilsulfónico I diazotado consigo mismo, el colorante obtenido se disuelve en básico y, a continuación, se lleva a cabo una nanofiltración.

 El producto de copulación de una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo, de manera preferente la vesuvina, se prepara en este caso de la forma conocida en general, llevándose a cabo, desde el punto de vista
30 formal, la tetraazotación de una partes de tres partes de diamina y permitiendo que se copule con las otras dos partes restantes. Con esta finalidad se hacen reaccionar 3 moles de diamina con 1,5 hasta 2,5 moles, de manera preferente con 1,8 hasta 2,2

- 10 -

moles de nitrito de sodio en ácidos. En este caso es preferente un procedimiento según el cual se dosifica el ácido durante un periodo de tiempo prolongado por ejemplo entre 30 y 60, de manera preferente entre 40 y 50 minutos. Para completar la reacción se ajusta el valor del pH de la mezcla de la reacción entre 2 y 4 y se prosigue la agitación durante algún tiempo. El conjunto de la reacción para obtener el producto de la copulación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -5 y +25°C, de manera preferente entre 0 y 15°C. Una vez concluida la adición del nitrito se agita la mezcla de la reacción durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,5 y 4 horas. A continuación puede dosificarse directamente a la mezcla de la reacción la sal de diazonio del ácido aminoarilsulfónico I.

Las soluciones de los colorantes azoicos de ácido sulfónico, obtenidas de conformidad con el procedimiento según la invención, pueden ser empleadas ulteriormente como formulación líquida.

En tanto en cuanto sea deseable, se combinarán las soluciones de los colorantes con aditivos solubilizantes. Tales aditivos son, por ejemplo, los disolventes orgánicos miscibles con agua tales como los alcanos con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol, el isobutanol, el sec.-butanol o el terc.-butanol, las amidas de los ácidos carboxílicos, tales como la N,N-dimetilformamida o la N,N-dimetilacetamida, las cetonas o los cetoalcoholes, tales como la acetona, la metiletilcetona o la 2-metil-2-hidroxipentan-4-ona, los éteres, tales como el tetrahidrofurano o el dioxano, los mono-alquilenglicoles, los oligo-alquilenglicoles o los polialquilenglicoles o los correspondientes tioglicoles, que presenten unidades de alquileo con 2 hasta 6 átomos de carbono, tales como el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol o el 1,3-propilenglicol, el 1,2-butilenglicol o el 1,4-butilenglicol, el neopentilglicol, el hexano-1,6-diol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el tiodiglicol, el polietilenglicol o el polipropilenglicol, otros polioles, como la glicerina o el hexano-1,2,6-triol, los alquiléteres con 1 hasta 4 átomos de carbono de los alcoholes polivalentes, tales como el etilenglicolmonometiléter o el etilenglicolmonoetiléter, el dietilenglicolmonometiléter o el dietilenglicolmonoetiléter, el dietilenglicolmonobutiléter (butildiglicol) o el trietilenglicolmonometiléter o el trietilenglicolmonoetiléter, los ésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de los

- 11 -

alcoholes polivalentes, la γ -butirolactona o el sulfóxido de dimetilo. Los aditivos solubilizantes adecuados son, así mismo las lactamas, tales como la caprolactama, la pirlidin-2-ona o la N-metilpirlidin-2-ona, la urea, las ureas cíclicas, tal como la 1,3-dimetilimidazolidin-2-ona o la 1,3-dimetilhexahidropirimid-2-ona así como los

5 ácidos poliacrílicos, los derivados de los ácidos poliacrílicos, la polivinilamida, el acetato de polivinilo, los alcoholes polivinílicos, la polivinilpirlidona, el polisiloxano o los copolímeros de los correspondientes monómeros. De igual modo pueden ser empleados los oligómeros del óxido de etileno o del óxido de propileno o los derivados de estos oligómeros.

10 Los aditivos solubilizantes preferentes son la urea, la mono-etanolamina, la di-etanolamina o la tri-etanolamina, la caprolactama, los mono-alquilenglicoles, los di-alquilenglicoles o los tri-alquilenglicoles, que presentan unidades de alquileo con 2 hasta 5 átomos de carbono y/o los oligo-alquilenglicoles y los poli-alquilenglicoles con unidades de etileno y/o de propileno así como sus alquiléteres con 1 hasta 4

15 átomos de carbono y los ésteres de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Son muy especialmente preferentes el etilenglicol, el 1,2- o el 1,3-propilenglicol, el neopentilglicol, el butilenglicol, los alquilpolietilenglicoles (PM 200 - 500), las ureas y la caprolactama.

De manera esencial, las formulaciones líquidas contienen

desde un 10 hasta un 30 % en peso	de colorante azoico de ácido sulfónico (referido al colorante sin contraión)
desde 0 hasta un 30 % en peso	de aditivos solubilizantes

20 referido a la cantidad total de la formulación líquida acuosa. Son especialmente preferentes las formulaciones líquidas, que contienen esencialmente desde un 10 hasta un 30 % en peso de colorantes azoicos de ácido sulfónico y desde un 1 hasta un 30 % en peso, de manera preferente, desde un 1 hasta un 5 % en peso de aditivos solubilizantes, especialmente de etilenglicol, de 1,2- o de 1,3-propilenglicol, de

25 neopentilglicol, de butilenglicol, de alquilpolietilenglicoles (PM 200 - 600), de ureas y/o de caprolactama.

Las formulaciones líquidas, obtenidas de conformidad con la invención, se caracterizan por una excelente estabilidad al almacenamiento. Las formulaciones

- 12 -

líquidas son adecuadas, entre otras cosas, para teñir y para estampar materiales fibrosos de celulosa tales como masas de papel que contengan madera y que estén exentas de madera.

Con ayuda del procedimiento, de conformidad con la invención, se obtienen formulaciones líquidas listas para su venta de colorantes azoicos de ácidos sulfónicos, que posibilitan la obtención directa de baños de tinte por medio de una simple dilución con agua. Las formulaciones líquidas presentan un bajo contenido en sales. El procedimiento de conformidad con la invención evita el aislamiento de los colorantes y posibilita la obtención de formulaciones líquidas estables, pobres en sales, a partir de una fenilendiamina, en caso dado substituida por fenileno, o incluso de conformidad con una variante preferente a partir de m-fenilendiamina.

Los ejemplos siguientes explicarán la invención con mayor detalle. Las indicaciones en partes se refieren a partes en peso en tanto en cuanto no se diga otra cosa.

15 **Ejemplos**

Ejemplo de síntesis 1

a) Obtención del componente de copulación (solución de vesuvina)

Se añadieron 140,6 partes de m-fenilendiamina a una mezcla de 1720 partes de agua y 43,8 partes de ácido clorhídrico (20 % en peso) a una temperatura comprendida entre 15 y 25°C y se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadieron 1.390 partes de hielo, la temperatura de la mezcla debe ser < 0°C. A continuación se añaden en porciones 75,2 partes de nitrito de sodio sólido y se agita durante otros 5 minutos. A continuación se dosifican 394,3 partes de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) en el transcurso de 40 - 50 minutos. Durante la adición se mantuvo la temperatura de la mezcla de la reacción entre 0 y 3°C por medio de la adición de, al menos, 300 partes de hielo. Una vez que se había agitado durante otros 10 minutos a 3°C, se dejó que reaccionara por completo la sal de diazonio en exceso por medio de la adición en porciones de 10,5 partes en total de m-fenilendiamina (copulación completa). A continuación se ajustó el valor del pH por medio de la adición de 67 partes de lejía de hidróxido de sodio (al 25 % en peso) hasta pH = 3 y, a continuación, se agitó durante otros 60 minutos a 3°C.

b) Obtención del componente de diazonio (ácido sulfanílico diazotado)

- 13 -

Se disolvieron 159,9 partes de ácido sulfanílico en una mezcla de 1264 partes de agua y 149,9 partes de lejía de hidróxido de sodio (al 25 % en peso). A continuación se añadieron 1.400 partes de hielo y 318,4 partes de solución de nitrito de sodio (al 20 % en peso). La temperatura de la mezcla de la reacción estaba comprendida entre 0 y 5°C tras la adición. Se añadieron a esta temperatura 382,5 partes de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) y el exceso de nitrito se destruyó al cabo de 30 minutos con 0,8 partes de ácido amidosulfónico.

c) Copulación

La suspensión del componente de copulación, preparada de conformidad con la rutina a) se calentó a 20°C. A continuación se añadieron 28 partes de acetato de sodio. A continuación se dosificó a la suspensión el componente diazoico en el transcurso de 90 minutos a 20°C. Durante la dosificación se mantuvo el valor del pH de la mezcla de la reacción a pH = 5 por medio de la adición de 306 partes en total de lejía de hidróxido de sodio (al 25 % en peso). Se agitó la mezcla de la reacción durante la noche a la temperatura ambiente y a continuación se ajustó un valor del pH de 9,5 por medio de la adición de 32,2 partes de agua amoniacal (solución de NH₃ 25 % en peso). Después de una filtración (residuo de la filtración < 0,1 % en peso) se obtuvieron 8.180 partes de una solución de colorante, que sirvió como material de partida para la filtración con membrana.

20 Ejemplo de síntesis 2

a) Obtención del componente de copulación (solución de vesuvina)

Se añadieron 140,6 partes de m-fenilendiamina a una mezcla de 1.720 partes de agua y 43,8 partes de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) a una temperatura comprendida entre 15 y 25°C y se agitó durante 30 minutos. A continuación se añadieron 1.390 partes de hielo, la temperatura de la mezcla debe ser < 0°C. A continuación se dosificaron 188 partes de solución de nitrito de sodio (al 40 % en peso) y se prosiguió la agitación durante otros 5 minutos. A continuación se dosificaron 394,3 partes de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) en el transcurso de 40 - 50 minutos. Durante la dosificación se mantuvo la temperatura de la mezcla de la reacción entre 0 y 3°C por medio de la adición de 300 partes en total de hielo. Una vez que se hubo agitado durante otros 10 minutos a 3°C, se copuló por completo el exceso de la sal de diazonio por medio de la adición en porciones de 10,5 partes en

- 14 -

total de m-fenilendiamina. A continuación se ajustó el valor del pH por medio de la adición de 67 partes de lejía de hidróxido de sodio (al 25 % en peso) a pH = 3 y, a continuación, se agitó durante otros 60 minutos a 3°C.

b) Obtención del componente de diazonio (ácido sulfanílico diazotado)

5 Se dosificó una solución de 159,9 partes de ácido sulfanílico en 1.264 partes de agua, 149,9 partes de lejía de hidróxido de sodio (25 % en peso) y 318,4 partes de nitrito de sodio (al 20 % en peso) a una mezcla de 1.370 partes de hielo, 382,5 partes de ácido clorhídrico (al 20 % en peso) y 4 partes de Emulan EL entre 0 y 3°C, en el transcurso de 30 minutos bajo viva agitación. Aproximadamente 5 minutos después
10 de concluida la adición se calentó la mezcla de la reacción a 10°C y se agitó durante otros 60. A continuación se destruyó el exceso de nitrito por medio de la adición de aproximadamente 1,5 partes en total de ácido amidosulfónico.

c) Copulación

Se calentó a 20°C la suspensión del componente de copulación, preparada de
15 conformidad con la rutina 2a). A continuación se dosificó la suspensión del componente diazoico en el transcurso de 90 minutos. Durante la dosificación se mantuvo el valor del pH de la mezcla de la reacción a pH = 5 por medio de la adición de 204 partes en total de lejía de hidróxido de sodio (25 % en peso) y 43,4 partes de agua amoniacal (al 25 % en peso). Se agitó durante la noche la mezcla de la reacción
20 a la temperatura ambiente y a continuación se ajustó un valor del pH de 9,5 por medio de la adición de 32,2 partes de agua amoniacal (al 25 % en peso). Después de una filtración clara (residuo de la filtración < 0,1 % en peso) se obtuvieron 8.180 partes de una solución de colorante, que sirvió como material de partida para la filtración con membrana.

25 **Ejemplo de síntesis 3**

a) Obtención del componente de copulación (solución de vesuvina)

Se añadieron 577 partes de hielo a una mezcla de 74 partes de ácido fórmico (> 99 % en peso) y 160 partes de agua de tal manera, que la temperatura estuviese comprendida aproximadamente entre 0 y 5°C. A continuación se dosificaron
30 simultáneamente, en el transcurso de 120 minutos, una solución de 219,6 partes de m-fenilendiamina (m-PDA) en 400 partes de agua y 192,2 partes de ácido acético (> 99 % en peso) y, por otra parte, 459,5 partes de una solución de nitrito de sodio (al

- 15 -

20 % en peso). La mezcla de la reacción se agitó vivamente durante la adición y se mantuvo a una temperatura comprendida entre 10 y 15°C por medio de la adición de 1.154 partes en total de hielo. Tras la adición completa se dejó calentar la mezcla a 40°C y se agitó durante 3 h a 40°C. Después de la filtración en frío (residuo de la
5 filtración < 0,3 % en peso) se obtuvieron 3.230 partes de una solución de colorante, que sirvió como material de partida para la filtración con membrana.

Rutina general para llevar a cabo la nanofiltración A

Para los ejemplos de nanofiltración 1 a 3 se cargó una célula a presión con agitador con un volumen interno de aproximadamente 30 ml con una solución de
10 síntesis del correspondiente colorante. La célula a presión con agitador se termostató en un baño de agua a la temperatura de trabajo de 40°C y a continuación se llevó a la presión de trabajo por medio de una compresión de nitrógeno. El permeato se retira sobre el lado de baja presión de la membrana. La superficie libre de la membrana correspondiente a la membrana plana insertada en las células a presión con agitador,
15 fue de 3,8 cm². Un agitador magnético, con elevada velocidad de rotación, libremente suspendido, se encargó sobre el lado a presión de la membrana (lado del retentato) de llevar a cabo un removido suficiente. Después de la evacuación de la cantidad deseada de permeato se descomprimió la célula a presión con agitador y se retiró el retentato. Se calculó el factor de concentración méxico MK (mase empleada
20 / masa del retentato) por medio de balance. El contenido en colorante de la carga se determinó por medio de un análisis espectral, del retentato y del permeato. Se determinó el contenido en cloruro, así como el contenido en acetato y en formiato por medio de un análisis volumétrico. A partir de los resultados del análisis fueron determinados las correspondientes retenciones en promedio sobre la membrana del
25 modo en que se ha descrito en la literatura del ramo (por ejemplo M. Cheryan, Ultrafiltration Handbook, 1986). El flujo de permeato se dedujo a partir del desarrollo en el tiempo del peso del permeato y de la superficie libre de la membrana.

Ejemplo de nanofiltración 1

30 La célula a presión bajo agitación, que ha sido descrita en A, fue equipada con una membrana de cerámica NF (diámetro de los poros 0,9 nm, capa de separación TiO₂, firma Inocermic). La presión transmembranal fue de 5 bares en

- 16 -

todos los ensayos de esta instalación.

En primer lugar se pesaron 35 g de una solución de Direktbraun 44 procedente del ejemplo de síntesis 1c) y se concentraron con un factor de concentración másico MK de 2,13. Se determinaron retenciones del colorante del 97,9 % y del cloruro del -8,3 % por medio de un análisis espectral o bien por medio de un análisis volumétrico. El flujo medio del permeato fue de 20,7 kg/m²h.

A continuación se pesaron en la misma instalación 34,9 g de una solución de vesuvina procedente del ejemplo de síntesis 3 a) y se concentraron hasta un MK de 2,54. A partir del análisis espectral se obtuvo una retención del colorante del 98,4 %. Por medio de un análisis volumétrico se determinó una retención del formiato del 32,2 % y una retención del acetato del 20,3 %. El flujo medio del permeato fue, en este caso, de 9,1 kg/m²h.

A continuación se cargo de nuevo la célula con 34 g la solución del Direktbraun 44 procedente del ejemplo de síntesis 1c) y se concentró hasta un MK de 2,08. La retenciones del colorante y del cloruro se determinaron con valores de un 98,2 % y, respectivamente, de un -5,0 %. El flujo medio de permeato fue de 20,2 kg/m²h.

Ambas soluciones de colorantes pudieron ser perfectamente nanofiltradas. Se observó que, a pesar del cambio entre el colorante catiónico y el colorante aniónico, la membrana permaneció perfectamente permeable. La membrana es excelente tanto para los colorantes directos aniónicos así como, también, para los colorantes catiónicos.

Ejemplo de nanofiltración 2

Se cargó la célula a presión con agitador, que ha sido descrita en A, con una membrana polímera NF (Desal 5 DK, firma Osmonics). La presión transmembranal en esta instalación fue, en todos los casos, de 30 bares.

En primer lugar se pesaron 32,6 g de la solución de colorante, que ha sido obtenida de conformidad con el ejemplo de síntesis 1 bajo c) y se concentró hasta un MK de 2,06. Se determinaron retenciones del colorante del 99,3 % y del cloruro del 48,3 % por medio del análisis espectral o bien por medio de un análisis volumétrico. El flujo medio del permeato fue de 14,8 kg/m²h.

A continuación se pesaron en la misma instalación 32,6 g de una solución de

- 17 -

vesuvina del ejemplo de síntesis 3a) y se concentró hasta un MK de 2,14. Por el análisis espectral se obtuvo una retención del colorante del 99,8 %. Por medio de un análisis volumétrico se determinó una retención del formiato del 51,5 % y una retención del acetato del 26,1 %. El flujo medio del permeato fue, en este caso, de 7,6 kg/m²h.

A continuación se volvió a cargar la célula con 31,6 g de la solución del colorante, obtenida de conformidad con el ejemplo de síntesis 1 bajo c) y se concentró hasta un MK de 2,03. La retención del colorante y del cloruro fueron determinadas con valores de un 99,3 % y, respectivamente, de un 57,1 %. El flujo medio de permeato fue de 10,6 kg/m²h.

Ejemplo de nanofiltración 3

Se equipó la célula, que ha sido descrita en A, con una membrana polímera NF (NF 7450, firma Nitto). La presión transmembranal fue en esta instalación, en todos los casos, de 30 bares.

En primer lugar se pesaron 33,7 g de la solución del colorante, que ha sido obtenida de conformidad con el ejemplo de síntesis 1 bajo c) y se concentró hasta un MK de 2,08. Se determinaron retenciones del colorante de un 99,1 % t del cloro del 17,3 % por medio del análisis espectral y, respectivamente, por medio de una análisis volumétrico. El flujo medio del permeato fue de 18,2 kg/m²h.

A continuación se pesaron en la misma instalación 32,7 g de la solución del colorante obtenido de conformidad con el ejemplo de síntesis 3a). Bajo las mismas condiciones de ensayo ya no se observó flujo de permeato (< 1 kg/m²h).

Este resultado muestra que la membrana es perfectamente adecuada para la nanofiltración del colorante azoico de ácido sulfónico pero, sin embargo no es adecuada para el intercambio entre colorantes cargados de forma diferentes.

Rutina general para la nanofiltración B

Se llevaron a cabo los ejemplos de nanofiltración 4-6 en una instalación de filtración de corriente transversal, en la que se habían montado tanto elementos cerámicos de un solo y de canales múltiples así como, también módulos arrollados polímeros. Se generaron el necesario rebose así como la necesaria presión de trabajo por medio de una bomba de membrana con pistón. Se estableció la presión transmembranal por medio de una válvula de retención de la presión por detrás del

- 18 -

módulo de la membrana. El retentato se recicló hasta el recipiente de depósito. En la forma de trabajo de diafiltración se retiró permeato por medio de la adición continua, normalizada del medio de diafiltración en el recipiente de depósito. La diafiltración se caracterizó por medio del factor de intercambio másico, $MA = (\text{masa retirada del permeato}) / (\text{masa del retentato al comienzo})$.

Ejemplo de nanofiltración 4 (concentración + diafiltración):

En la instalación de ensayo, que ha sido descrita bajo B, se montó un elemento de canales múltiples de una membrana cerámica NF (0,9 nm, TiO_2 , firma Inocermic) con 19 canales con un diámetro interno de 3,5 mm. Se pesaron 4,5 kg de la solución de colorante obtenida de conformidad con el ejemplo de síntesis 2 bajo c) y, a continuación, se lleva a cabo en primer lugar una concentración. La presión transmembranal fue de 25 bares y la temperatura de 60°C. Los canales fueron recorridos con una velocidad de flujo de aproximadamente 1,4 m/s. En función de la cantidad retirada de permeato ($MK = 3,02$) se determinaron, en este caso, las siguientes retenciones en promedio y los flujos medios de permeato.

MK	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m^2h
	Colorante	Cloruro	
3,02	98,3	-10,2	30,6

A continuación se sometieron a diafiltración 1,43 kg del concentrado obtenido bajo las mismas condiciones de ensayo con agua amoniacal diluida ($pH = 9,5$) como medio de diafiltración. En función de la cantidad retirada de permeato ($MA = 2,05$) fueron determinados en este caso las siguientes retenciones y los flujos medios de permeato.

MA	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m^2h
	Colorante	Cloruro	
2,05	98,9	-31,0	32,3

En una concentración sucesiva del retentato obtenido de la diafiltración se alcanzó la concentración final del colorante. En función de las cantidades retiradas de

- 19 -

permeato (MA = 1,98) se determinaron, en este caso, las siguientes retenciones en promedio y los flujos medio de permeato.

MK	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m ² h
	Colorante	Cloruro	
1,96	99,0	-57,2	20,1

La solución, obtenida como concentrado liberado de las sales tiene un contenido en cloro de 0,12 g NaCl/100 g y un contenido en colorante de un 23,7 % en peso.

Ejemplo de nanofiltración 5 (diafiltración + concentración):

Se pesaron en la instalación de ensayo, que ha sido descrita en B, con la misma membrana, 5 kg de una solución de la solución de colorante obtenida de conformidad con el ejemplo de síntesis 2 bajo c) y, a continuación se sometió a una diafiltración con agua amoniacal diluida (pH = 9,5) como medio de diafiltración. La presión transmembranal fue de 25 bares y la temperatura de 60°C. Los canales fueron recorridos con una velocidad de flujo de 1,4 m/s aproximadamente. En función de la cantidad de permeato retirada (MA = 2,02) se determinaron, en este caso, las siguientes retenciones en promedio y los flujos medios de permeato.

MK	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m ² h
	Colorante	Cloruro	
2,02	98,3	1,9	126,6

A continuación se concentró el retentato diafiltrado obtenido bajo las mismas condiciones de ensayo. En función de la cantidad de permeato retirada (MK = 6,21) se determinaron en este caso las retenciones y los flujos de permeato siguientes.

MK	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m ² h
	Colorante	Cloruro	
6,21	99,2	-30,5	52,3

- 20 -

La solución obtenida en forma de concentrado liberado de las sales tiene un contenido en cloruro de 0,24 g NaCl/100 g y un contenido en colorante del 24,8 % en peso

Ejemplo de nanofiltración 6

5 Se montó en la instalación de ensayo, que ha sido descrita en B, para llevar a cabo la filtración con corriente transversal un módulo arrollado con una membrana polímera NF (Desal 5 DK, firma Osmonics).

10 Se pesaron 17 kg de una solución de síntesis de la solución de colorante obtenido de conformidad con el ejemplo de síntesis 1 bajo c) y, a continuación, se sometió en primer lugar a una diafiltración con agua amoniacal diluida (pH = 9,5) como medio de diafiltración. La presión transmembranal fue de 30 bares y la temperatura de 40°C. En función de la cantidad retirada de permeato (MA = 3,9) se determinaron en este caso las siguientes retenciones en promedio y los flujos medios de permeato.

MA	Retención en %		Flujo del permeato en kg/m ² h
	Colorante	Cloruro	
3,9	99,2	64,3	42,1

15

A continuación se concentró el retentato diafiltrado obtenido y se concentró bajo las mismas condiciones de ensayo. En función de la cantidad retirada de permeato (MK = 7,4) se determinaron en este caso las siguientes retenciones y flujos de permeato.

MK	Retención en %		Flujo del permeado en kg/m ² h
	Colorante	Cloruro	
7,4	89,8	10,5	14,6

20

La solución, obtenida como concentrado liberado de sales, tiene un contenido en cloruro de 0,92 g NaCl / 100 g y un contenido en colorante del 24,6 % en peso.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida de sales de colorantes azoicos de ácido sulfónico por medio de la copulación de una cantidad, al menos equimolar, de ácidos aminoarilsulfónicos diazotados I

5



significando Ar fenileno, que puede estar monosustituido por sulfo, o significa naftileno, que puede estar sustituido una o dos veces por sulfo y/o que puede estar monosustituido por hidroxilo, sobre el producto de copulación de una fenilendiamina consigo sí misma que, en caso dado, está sustituida por metilo, **caracterizado porque** se disuelve el colorante azoico en básico y, a continuación, se lleva a cabo una nanofiltración.

2.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se disuelve el colorante con lejía de hidróxido de sodio y en una base nitrogenada.

3.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el colorante se disuelve con lejía de hidróxido de sodio y con agua amoniacal.

4.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la relación molar entre la lejía de hidróxido de sodio/ base nitrogenada está comprendida entre 1/19 y 19/1.

5.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se disuelve el colorante, ajustándose el valor del pH de la mezcla de la reacción a un valor comprendido entre 8,5 y 11.

6.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se emplea a título de membrana para la nanofiltración una membrana con capas de separación cerámicas.

7.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el colorante se disuelve con lejía de hidróxido de sodio y con una base nitrogenada se mantiene constante en valor del pH

- 22 -

durante la nanofiltración con la base nitrogenada.

8.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se preparan los colorantes azoicos a partir del ácido o-aminobencenosulfónico, m-aminobencenosulfónico y/o p-aminobencenosulfónico a título de componente diazoico.

9.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** son empleados el producto de la copulación de una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo, y el componente diazoico I en una relación estequiométrica situada en el intervalo comprendido entre 1 : 1 y 1 : 4.

10.- Procedimiento para la obtención de una formulación líquida de sales de colorantes azoicos de ácido sulfónico, que comprende:

- a) la obtención de un producto de copulación de una fenilendiamina consigo misma que, en caso dado, está substituida por metilo;
- 15 b) la copulación, sin el aislamiento intermedio de este producto de copulación de, al menos, una cantidad equimolar de ácidos aminoarilsulfónicos diazotados I



20

significando Ar fenileno, que puede estar monosubstituido por sulfo, o significa naftileno, que puede estar substituido una o dos veces por sulfo y/o que puede estar monosubstituido por hidroxilo, sobre el producto de copulación obtenido en a) y

- 25 c) la disolución del colorante en básico y, a continuación, nanofiltración.