



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 365**

51 Int. Cl.:

C09B 67/26 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04027513 .3**

96 Fecha de presentación : **19.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1548069**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Formulaciones líquidas de colorantes directos.**

30 Prioridad: **22.12.2003 EP 03029578**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.12.2010

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

72 Inventor/es: **Reichelt, Helmut;**
Schroder, Gunter-Rudolf;
Bomba, Christoph;
Decker, Jurgen;
Klopp, Ingo y
Nordmann, Gero

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

ES 2 348 365 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).

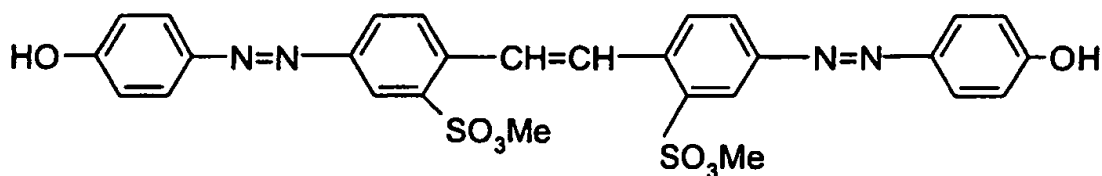
FORMULACIONES LÍQUIDAS DE COLORANTES DIRECTOS**DESCRIPCIÓN**

La presente invención se refiere a formulaciones líquidas acuosas que contienen

- 5 5-25 % en peso de una composición de colorante que comprende 70-95 % en peso de un colorante que puede obtenerse por reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11 y su ángulo de tonalidad cromática sobre celulosa desteñida en el espacio colorimétrico se encuentra en el rango de 55 a 75 1-30 % en peso de un colorante azul directo y 0-20 % en peso de un colorante rojo directo, cada caso respecto de composición de colorante
- 10 1-15 % en peso de una amina saturada, cíclica o acíclica, soluble en agua, la cual tiene un grupo de amina primaria, secundaria o terciaria y al menos otro grupo funcional seleccionado de entre grupos de aminas primarias, secundarias o terciarias, grupos OH y grupos de éter y 1-30 % en peso de urea respecto del peso total de la formulación líquida acuosa, y la cantidad total de amina soluble en agua y urea no sobrepasan el 40 % en peso, así como a su uso para tinturar material de celulosa, en particular papel y cartón.
- 15 Para la elaboración de material de empaque se necesitan colorantes marrones que tienen un tono de color marrón claro que varía en un rango estrecho. En tal caso el marrón puede ser una mezcla de colorantes condicionada por la síntesis, como el caso de Basic Brown 1, o una mezcla de colorantes a partir de un colorante amarillo, un colorante azul y opcionalmente un colorante rojo. Las mezclas de colorantes tienen la gran ventaja de que es posible de manera más fácil matizar el tono de color. Sin embargo es problemático obtener formulaciones líquidas de estas mezclas de colorantes que sean estables durante el almacenamiento.
- 20 Una mala estabilidad al almacenamiento de formulaciones líquidas resulta de la solubilidad con frecuencia limitada del colorante en agua ya que esta a su vez va acompañada la mayoría de veces de una elevada afinidad deseada hacia la fibra. Mientras que esto no tiene ningún efecto para las concentraciones de colorantes presentes en la máquina de papel debido a las bajas concentraciones, para las formulaciones líquidas cada vez más populares en el comercio esto puede tener grandes consecuencias. Muchas veces resultan problemas con la estabilidad al almacenamiento de la formulación líquida si las fibras deben almacenarse por un tiempo prolongado. En tal caso, tanto el calor como el frío pueden conducir a precipitaciones que pueden ser no solo críticas para bombas de dosificación sino también para la formación de manchas o coloraciones no homogéneas del papel. Aún más problemática se vuelve la estabilidad al almacenamiento en mezclas de colorantes ya que aquí deben mantenerse simultáneamente varios colorantes en solución.
- 30 Para mejorar la solubilidad en general de una formulación de colorantes, regularmente se seleccionan aditivos mejoradores de solubilidad que muchas veces sirven también como contra-ión de los ácidos de colorante. Como aditivos mejoradores de solubilidad se conocen las más diversas clases de sustancias, como alcoholes, mono-, oligo- o polialquilenglicoles, lactamas, aminas y amidas. La EP 1 258 562 describe mezclas de marrón con Direct Yellow 11 así como con Direct Orange 15, que no obstante no contienen ningún tipo de aditivos mejoradores de solubilidad.
- 40 La GB-A-2 164 348 enseña formulaciones líquidas estables al almacenamiento de Direct Yellow 11 mediante su reacción con di- y trietanolamina.

De la DE-A-30 46 450 puede deducirse la elaboración de amarillo directo 11 a a partir de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico en presencia de etanolamina e hidróxido de litio. A continuación, a esta mezcla se adiciona urea.

La CH-A-642 100 enseña la estabilización de la formulación líquida del colorante de la fórmula



5

por hidróxido de potasio o alcanolamina.

La JP 52057234 enseña la estabilización de formulaciones líquidas de azo-colorantes de estilbeno como Direct Yellow 11 con urea o ureas alquilo-sustituidas.

Para la elaboración de material de empaque el objetivo fue ahora de ofrecer al respectivo productor de papel mezclas preparadas de marrón para su celulosa cruda. Esto tiene para él la ventaja de que no deba mezclar él mismo, por un lado, y por otro que solo deba almacenar una mezcla de colorante marrón. Con esto, la estabilidad al almacenamiento de las formulaciones líquidas acuosas marrones se convirtió en la tarea central de la presente invención. Puesto que la formulación líquida marrón se elabora a partir de una formulación líquida amarilla/naranja, la cual se matiza con rojo y azul, la formulación líquida amarillo/naranja también debe tener una alta estabilidad al almacenamiento. Además, los productos auxiliares adicionados a la formulación líquida amarilla/naranja también deben en la formulación líquida marrón actuar de manera estabilizante, puesto que su separación no sería practicable.

De esta manera, la tarea de la presente invención se fundamenta en una formulación líquida que tiene una estabilidad mejorada al almacenamiento para tanto el colorante amarillo/anaranjado como también para la composición de colorante marrón, tanto durante un almacenamiento frío como también durante un almacenamiento cálido.

De acuerdo con esto, se encontraron las formulaciones líquidas mencionadas arriba. Preferible, la cantidad total de amina soluble en agua y urea no sobrepasa 30 % en peso.

Los datos de colorantes en % en peso se refieren respectivamente al colorante calculado en forma de su ácido libre. Los colorantes se presentan en la formulación líquida en forma de sus sales. Los colorantes obtenidos mediante reacción de Direct Yellow 11 tienen como contra-iones preferiblemente iones de metal alcalino como iones de sodio, potasio y particularmente de litio.

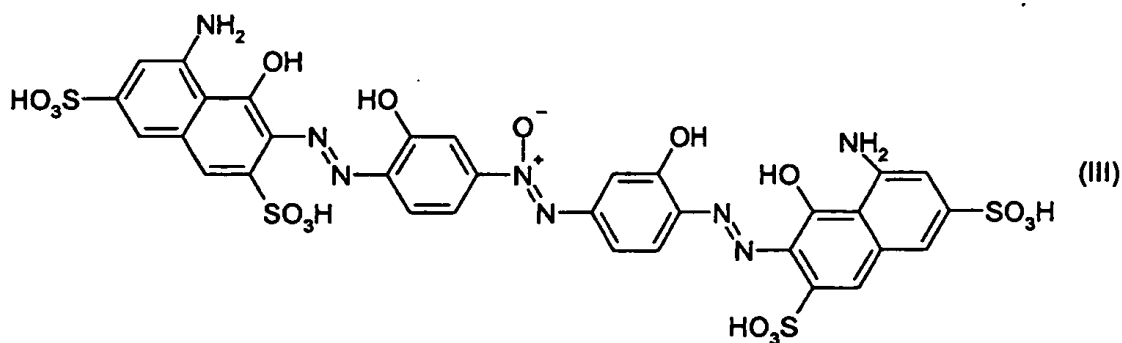
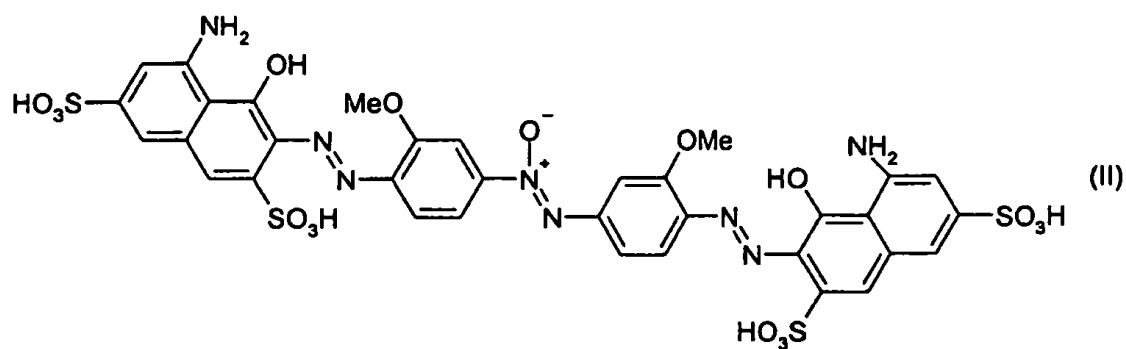
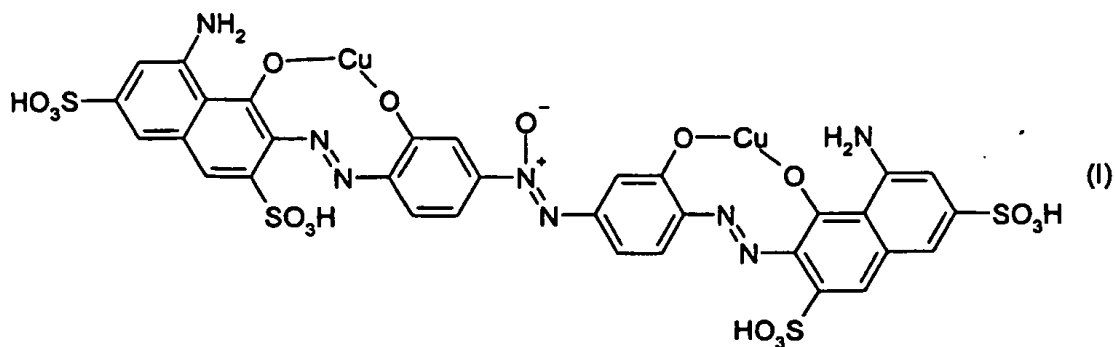
Tanto Direct Yellow 11 como también Direct Orange 15 son colorantes de estilbeno. Direct Yellow 11 se obtiene como producto de la auto-condensación de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico en medio alcalino acuoso. Su reacción con agentes de reducción como glucosa o sulfuro de sodio conduce a Direct Orange 15 (C.I. 40002 o 40003). Estos colorantes son mezclas de colorantes de constitución indeterminada. Por Direct Orange 15 la persona experta en la materia entiende mezclas cuyo ángulo de tonalidad cromática según CIELAB sobre celulosa desteñida se mueve en el rango de 45 a <55. Si se reduce Direct Yellow 11 de manera no estequiométrica respecto del ácido nitrotoluenosulfónico, se obtienen así mezclas de colorante con una tonalidad de color amarillo-naranja. Este desplazamiento batocrómico de la tonalidad del color también se denomina "enrojecimiento" de Direct Yellow 11. Un

enrojecimiento tal de la tonalidad de color también puede alcanzarse mediante tratamiento térmico de Direct Yellow 11.

- Los colorantes amarillo-naranja, en lo sucesivo también denominados como colorantes parcialmente enrojecidos, pueden obtenerse mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11, su ángulo de tonalidad cromática sobre celulosa desteñida se encuentra en el espacio colorimétrico en el rango de 55 a 75, en particular en el rango de 55 a 65.

El colorante rojo o azul directo es respectivamente un colorante aniónico directo. Por azul puede entenderse en tal caso un máximo de absorción en el rango de longitud de onda de 560 a 650 nm. Por rojo se entiende un máximo de absorción en el rango de longitudes de onda de 490 a 540.

- Se prefieren colorantes azules directos como Direct Blue 71, 199, 218, 267, 273, 273 como complejo de cobre, 279, 281 y 290. En particular se prefieren Direct Blue 15, 279, 281, 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III.



15

Así mismo se prefieren colorantes directos rojos como Direct Red 80, 81, 239, 253, 254 y 262.

Dependiendo de la tonalidad marrón deseada es posible matizar adicionalmente con un colorante naranja. Sin embargo, esto no se hace regularmente ya que pueden lograrse todos los matices con los colorantes parcialmente enrojecidos y opcionalmente con el colorante directo rojo.

Se prefieren formulaciones líquidas acuosas, cuya composición de colorante comprende

- 5 70-95 % en peso de Direct Yellow 11 parcialmente enrojecido,
 5-30 % en peso de un colorante directo azul y
 0-20 % en peso de un colorante directo rojo.

Particularmente se prefieren formulaciones líquidas directas cuya composición de colorante comprende

- 10 70-95 % en peso de Direct Yellow 11 parcialmente enrojecido,
 5-20 % en peso de un colorante directo azul y
 0-15 % en peso preferible 0-12 % en peso de un colorante directo rojo.

Muy particularmente se prefieren formulaciones líquidas acuosas cuya composición de colorante comprende

- 15 70-95 % en peso de Direct Yellow 11 parcialmente enrojecido
 5-15 % en peso de un colorante seleccionado entre Direct Blue 15, 273, 279, 281,
 290 y los colorantes de las fórmulas I, II y III y
 0-15 % en peso, preferible 0-12 %, en peso de un colorante seleccionado entre
 Direct Red 81, 239 y 254.

- 20 Se logra un enrojecimiento de Direct Yellow 11, por ejemplo mediante su reacción con formaldehído o mediante condensación básica de ácido 5-nitrotoluenosulfónico en presencia de formaldehído. También se logra un enrojecimiento mediante adición de glucosa o sulfuro de sodio. Otras reacciones de enrojecimiento pueden tomarse del Colour Index y de la literatura allí citada sobre los colorantes C.I. 40001, 40002, 40003.

- 25 Se prefieren colorantes que se obtienen por reacción de Direct Yellow 11 con un agente de reducción orgánico. Son agentes de reducción orgánicos, por ejemplo, hidroxialdehídos como pentosas, hexosas y heptosas, preferible glucosa.

- 30 Los colorantes parcialmente enrojecidos pueden obtenerse mediante reducción sub-estequiométrica respecto del ácido nitrotoluenosulfónico.

Colorantes parcialmente enrojecidos particularmente preferidos se obtienen mediante reacción de Direct Yellow 11 con 0,05 a 0,3 mol, preferible 0,1 a 0,25 mol de hidroxialdehído, en particular glucosa, por mol de ácido nitrotoluenosulfónico empleado. Al lograr la tonalidad de color deseada puede detenerse la reacción de enrojecimiento mediante neutralización y enfriamiento.

- 35 La elaboración de Direct Yellow 11 es conocida en términos generales. Direct Yellow 11 se obtiene calentando una solución acuosa alcalina de ácido nitrotoluenosulfónico. Mediante la reacción de ácido nitrotoluenosulfónico con un hidróxido de metal alcalino como hidróxido de sodio o preferible de litio se forma primero la sal del ácido nitrotoluenosulfónico, el cual se condensa en medio básico calentando a 40 - 80°C para dar un azocolorante de estilbeno.

- 40 Preferiblemente antes de la condensación se adiciona a la mezcla una amina soluble en agua (A), preferible una alcanolamina (A), en una cantidad de 0,1 hasta 0,5 mol de alcanolamina (A) por mol de ácido nitrotoluenosulfónico. Alcanolaminas (A) son, por ejemplo, etanolamina, isopropanolamina o

preferiblemente dietanolamina. Un aditivo así actúa presumiblemente como facilitador de solución en las etapas intermedias de reacción.

Después de efectuar la condensación y el enfriamiento, la mezcla alcalina se neutraliza aproximadamente con ácido acético, por ejemplo. Por neutralización se entiende en el contexto de esta

5 solicitud valores de pH en el rango de 7 hasta 9.

Según una variante preferida, para la elaboración del colorante parcialmente enrojecido se emplea un Direct Yellow 11 que puede obtenerse mediante reacción de 1 mol de ácido nitrotoluenosulfónico con 1,4 hasta 1,8 mol hidróxido de litio, adición de 0,1 hasta 0,5 mol de alcanolamina, calentamiento de la mezcla de reacción a 40 hasta 80°C y neutralización.

10 Según una variante particularmente preferida, la elaboración de Direct Yellow 11 y el paso de enrojecimiento se realizan son aislamiento intermedio de Direct Yellow 11. El colorante parcialmente enrojecido puede obtenerse luego directamente haciendo reaccionar 1 mol de ácido nitrotoluenosulfónico con 1,4 hasta 1,8 mol de hidróxido de litio, adicionando 0,1 hasta 0,5 mol de alcanolamina, calentando la mezcla de reacción a 40 hasta 80°C, haciendo reaccionar con 0,05 hasta 15 0,3 mol de glucosa respecto de un mol de ácido nitrotoluenosulfónico empleado y neutralizando.

Particularmente se prefiere una manera de trabajar en la que durante el acoplamiento y la reducción se incrementa la temperatura de manera continua de modo lineal o no lineal o se incrementa de manera periódica. La diferencia de temperatura entre el inicio del acoplamiento y el final de la reducción puede alcanzar hasta 40 K. En general esta diferencia alcanza 15 hasta 25 K.

20 De acuerdo con la invención la formulación líquida acuosa contiene al menos una amina soluble en agua como la arriba definida en una cantidad de 1 - 15 % en peso respecto del peso total de la formulación líquida. Por aminas solubles en agua pueden entenderse compuesto que tienen una solubilidad de >100 g/L de agua a 25°C. Las aminas empleadas de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende etanolamina, etilendiamina, N,N-dimetiletildiamina, dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, monometiletanolamina, 2-(2-aminaoetoxi)etanol, aminoetiletanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 25 dimetilaminaopropilamina, metoxipropilamina, N-aminopropilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametilbis(aminoetil)éter, tetrametildipropilentriamina, pentametildipropilentriamina, benzildimetilamina, dietilentriamina, 30 trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

De manera particularmente preferida la amina soluble en agua comprende etanolamina y opcionalmente una o varias aminas distintas de la misma (A), en particular una alcanolamina y especialmente dietanolamina. En una primera forma de realización, la amina soluble en agua comprende al menos >90 % en peso, respecto de la cantidad total de amina soluble, de etanolamina.

35 En otra forma de realización preferida la amina soluble en agua comprende 60 hasta 90 % en peso de alcanolamina y 10 hasta 40 % en peso de una amina (A) soluble en agua, diferente de la etanolamina. Se prefieren formulaciones líquidas acuosas que comprenden 10-25 % en peso de la composición de colorante, 2-10 % en peso de la amina soluble en agua y 1-25, preferible 1-10 % en peso de urea respecto del peso total de la formulación líquida acuosa, y la cantidad total de amina soluble en agua y 40 urea no sobre pasa 40 % en peso preferentemente 30 % en peso. Particularmente se prefieren formulaciones líquidas acuosas que comprenden 15-20 % en peso de la composición de colorante,

especialmente las composiciones de colorantes preferidas, 5-8 % en peso de la amina soluble en agua y 4-15, preferible 4-6, % en peso de urea.

Condicionado por la síntesis, tal como se menciona arriba, una parte de la amina soluble en agua contenida en la formulación líquida puede adicionarse durante la elaboración del Direct Yellow 11. En

- 5 este caso se trata preferiblemente de una amina (A) diferente de la etanolamina, en particular de una alcanolamina y especialmente de una dietanolamina. De allí que se prefieren formulaciones líquidas que comprenden 5-25 % en peso de composición de colorante, 1-10 % en peso, preferible 4-7 % en peso, en particular 4-6 % en peso de una amina soluble en agua, especialmente etanolamina, 0,5-5 % en peso, preferible 1,5-3 % en peso de una amina (A) diferente de ésta y 1-25 % en peso, preferible 4-10 15 % en peso, en particular 4-6 % en peso de urea.

Los colorantes pueden emplearse como tortas prensadas húmedas o también en forma seca. En este caso se elabora una solución adicionando la amina soluble en agua, preferible etanolamina, y la urea. Preferiblemente se emplea la mezcla de reacción directamente para la reacción de enrojecimiento de Direct Yellow 11 sin pasos adicionales de aislamiento. Preferiblemente, primero se emplea la urea de 15 la mezcla de reacción obtenida de la reacción de enrojecimiento de Direct Yellow 11. A continuación se adicionan entonces la amina soluble en agua y opcionalmente los otros colorantes. La amina soluble en agua puede adicionarse durante la síntesis de colorantes o en algún momento posterior. Solo debe prestarse atención a que no se exceda la cantidad total de 15 % en peso de la amina soluble en agua en la formulación líquida.

- 20 Otros aditivos a la formulación líquida pueden ser en principio alcoholes de C_1 - C_4 , por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol o terc-butanol, amidas de ácido carboxílico, como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, cetonas o cetoholores, como acetona, metiletilcetona o 2-metil-2-hidroxipentan-4-ona, mono-, oligo- o polialquilenglicoles o 25 -tioglicolea, que tienen unidades de alquileo de C_2 - C_6 , como etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propilenglicol, 1,2- ó 1,4-butilenglicol, hexan-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tiodiglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol, otros polioles como glicerina o hexan-1,2,6-triol, éteres de alquilo de C_1 - C_4 de alcoholes polihídricos, como éter monometilo o monoetilo de etilenglicol, éter monometilo o monoetilo de dietilenglicol, éter monobutilo de dietilenglicol (butildiglicol) o éter monometilo o monoetilo de trietilenglicol, ésteres de alquilo de C_1 - C_4 de alcoholes polihídricos, γ - 30 butirrolactona o dimetilsulfóxido. Aditivos solubilizantes adecuados son, además, lactamas, como ϵ -caprolactama, pirrolidin-2-ona o N-metilpirrolidin-2-ona, ureas cíclicas, como 1,3-dimetilimidazolidin-2-ona o 1,3-dimetilhexahidropirimid-2-ona así como ácidos poliacrílicos, derivados de ácido poliacrílico, polivinilacetatos, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los monómeros respectivos. De manera similar pueden aplicarse 35 oligómeros del óxido de etileno o del óxido de propileno o derivados de estos oligómeros.

Estos aditivos pueden adicionarse a la formulación líquida aunque no muestren un efecto significativo. Por lo tanto, regularmente su porción no sobrepasa 10 % en peso, respecto del peso total de la formulación líquida y con frecuencia no llega a ser más del 5 % en peso. En particular, las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención no contienen (es decir, <1 % en peso) de aditivos

- 40 de este tipo. Por lo tanto, particularmente se prefieren formulaciones líquidas que se componen de
15-20 % en peso de la composición de colorante,
1-10 % en peso de etanolamina,

- 1-10 % en peso de urea y
 0,5-5 % en peso de una amina soluble en agua distinta de la etanolamina, en particular alcanolamina, especialmente dietanolamina.

Las soluciones obtenidas presentan una estabilidad sobresaliente al almacenamiento. Producen buenas coloraciones en particular en la masa.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención con mayor detalle.

a) Elaboración de Direct Yellow 11 enrojecido

Se colocaron 1,54 L de agua y después se introdujeron 1,10 kg de ácido p-nitrotoluenosulfónico (al 83 % en peso, 4,21 mol). En total se adicionaron 300 g de hidróxido de litio sólido (al 56 % en peso, 7 mol) por porciones. A continuación se adicionaron 110 g de dietanolamina y se revolvió por 15 h a 55 °C. Siguió la adición de un litro de agua. Se revolvió por 10 min, se adicionaron 125 g de monohidrato de glucosa y se calentó por 2 h a una temperatura de 65 °C. Después, el pH se ajustó a un valor de 0,9 con 18 g de ácido acético glacial. El producto se obtuvo como sustancia del tipo gel, de color marrón-rojo. Se obtuvieron 4,19 kg de producto con un contenido de colorante de 26,2 %.

b) Ensayo sobre la estabilidad al almacenamiento

Las muestras selladas se almacenaron en paralelo respectivamente por 8 semanas a 4°C y 50°C y a continuación se evaluaron ópticamente según la siguiente clave: 1 = claro; 2 = sarro ligero; 3 = turbio; 4 = débilmente precipitado; 5 = fuertemente precipitado

c) Elaboración de la formulación líquida

Ejemplo 1

53 g del amarillo directo 11 enrojecido obtenido según a), 8,3 g de urea, 5,2 g de etanolamina, 0,55 g de Direct Red 239 en forma de una concentración acuosa concentrada de la sal mixta de sodio / etanolamonio, 3,0 g de Direct Blue 279 en forma de una solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio así como 42,7 g de agua de adicionan juntos y se revuelve intensamente por 10 min.

A continuación, la muestra se envasó en un vaso de 100 ml con tapa rosca y en esta forma se almacenó a la temperatura correspondiente durante 8 semanas. Esta muestra se evaluó después de 8 semanas a 4°C con 2 y a 50°C con 1.

Ejemplo 2 (no acuerdo con la invención)

53 g del amarillo directo 11 enrojecido obtenido según a), 8,3 g de urea, 5,2 g de etanolamina, así como 42,7 g de agua se mezclaron juntos y se revolviéron intensamente por 10 minutos. A continuación se envasó la muestra en un vaso con tapa rosca de 100 ml y se almacenó en esta forma a la temperatura correspondiente durante 8 semanas. Esta muestra se evaluó después de 8 semanas tanto a 4°C como también a 50°C con 1.

De manera análoga al ejemplo 1 se elaboraron formulaciones líquidas con los componentes de mezcla allí descritos, y la etanolamina se cambió por los aditivos tomados de la tabla 1. Los ejemplos 4-9 son ensayos comparativos que no son según la invención.

Tabla 1

Ejemplo	Aditivos	Almacenamiento después de 8 semanas	
		4°C	50°C
3	Dietilentriamina	2	1
4	Propilenglicol	2	5

Ejemplo	Aditivos	Almacenamiento después de 8 semanas	
		4°C	50°C
5	Butilglicol	2	5
6	Neopentilglicol	2	5
7	Fenilglicol	3	5
8	N-Metilpirrolidona	2	5
9	Carbonato de propileno	2	5

De manera análoga al ejemplo 1 se elaboraron formulaciones líquidas con las composiciones tomadas de la tabla 2. La tabla 3 refleja las composiciones de colorantes seleccionadas. Como colorante se empleó al Direct Yellow 11 enrojecido elaborado según a) (contenido de colorante 26,2 % en peso).

5 Tabla 2

Ejemplo	Total colorante [g]		Urea [g]		Etanolamina [g]		H ₂ O [g]	Estabilidad	
								4 °C	50 °C
10 (no según la invención)	11,4	14%	3,3	4%	4,1	5%	31,4	1	1-2
11	13,7	17%	3,3	4%	4,1	5%	31,4	1-2	1-2
12	13,8	16%	3,5	4%	4,3	5%	33	1-2	1-2
13 (no según la invención)	11,5	14%	20	24%	4,2	5%	15	1	1-2
14	13,8	17%	20	24%	4,2	5%	15	1-2	1
15	13,9	16%	20	24%	4,4	5%	15,8	1-2	1-2

Tabla 3

Ejemplo	Amarillo*		Rojo**			Azul***		
10 (no según la invención)	11,3 g	100%	-	-	0%	-		0%
11	11,3 g	83 %	D.R.239	0,72g	5%	D.B.279	1,6 g	12%
12	12,0 g	87 %	D.R.81	0,48g	3%	D.B.279	1,33g	10%
13 (no según la invención)	11,5 g	100%	-		0%	-		0%
14	11,5 g	83%	D.R. 239	0,72g	5%	D.B.279	1,6g	12%
15	12,1 g	87%	D.R.81	0,48g	3%	D.B.279	1,33g	10%
* Convertido a la fracción del colorante ** Se indican cantidades de ácido de colorante. D.R. 239 se adiciona como una solución acuosa concentrada de la sal mezclada de sodio/etanolamonio, D.R. 81 como una solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio. *** Se indica la cantidad de ácido de colorante. D.B. 279 se adiciona como una solución acuosa concentrada de la sal de trietanolamonio.								

Reivindicaciones

- 10 1. Formulación líquida acuosa que contiene

- 5-25 % en peso de una composición de colorante que comprende 70-95 % en peso de un colorante que puede obtenerse mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11 y cuyo ángulo de tonalidad cromática sobre celulosa en el espacio colorimétrico se encuentra en el rango de 55 a 75, 1-30 % en peso de un colorante directo azul y
- 5 0-20 % en peso de un colorante directo rojo, en cada caso respecto de la composición de colorante 1-15 % en peso de una amina saturada, cíclica o acíclica, soluble en agua, la cual tiene un grupo amino primario, secundario o terciario y al menos otro grupo funcional seleccionado entre grupos amino primarios, secundarios y terciarios, grupos OH y grupos éter, y 1-30 % en peso de urea
- 10 respecto del peso total de la formulación líquida acuosa, donde la cantidad total de amina soluble en agua y de urea no sobrepasa 40 % en peso.
2. Formulación líquida acuosa según la reivindicación 1, cuya composición de colorante comprende sales de litio del colorante que puede obtenerse mediante reducción o tratamiento térmico de Direct Yellow 11.
- 15 3. Formulación líquida acuosa según la reivindicación 1 ó 2, cuya composición de colorante comprende 70-95 % en peso de un colorante que puede obtenerse mediante reacción de Direct Yellow 11 con un agente de reducción orgánico.
4. Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, cuyo colorante puede obtenerse mediante reacción de Direct Yellow 11 con 0,05 hasta 0,3 mol de hidroxialdehído por mol
- 20 de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico empleado.
5. Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, cuyo Direct Yellow 11 puede obtenerse mediante reacción de un mol de ácido nitrotoluenosulfónico con 1,4 hasta 1.8 Mol de hidróxido de litio, adición de 0,1 hasta 0,5 mol de una alcanolamina, calentamiento de la mezcla de reacción a 40 hasta 80°C y neutralización a continuación.
- 25 6. Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 hasta 5 que comprende 10-25 % en peso de composición de colorante 2-10 % en peso amina soluble en agua, y 1-25 % en peso de urea.
7. Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 hasta 6 que comprende
- 30 5-25 % en peso de composición de colorante 1-10 % en peso de amina soluble en agua 0,5-5 % en peso de una amina (A) soluble en agua y 1-25 % en peso de urea.
8. Formulación líquida acuosa según una de las reivindicaciones 1 hasta 7 que comprende
- 35 5-25 % en peso de composición colorante 1-10 % en peso de etanolamina 0,5-5 % en peso de una alcanolamina distinta de etanolamina y 1-25 % en peso de urea.
9. Uso de la formulación líquida acuosa según las reivindicaciones 1-8 para tinturar papel y cartón.