

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 802**

51 Int. Cl.:

C09B 31/08 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763877 .5**

96 Fecha de presentación: **26.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1899418**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Colorantes disazoicos y composiciones de colorante para matizar papel blanco**

30 Prioridad:
04.07.2005 EP 05106045

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
KÄSER, Adolf y
SCHLENKER, Wolfgang

74 Agente/Representante:
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).

ES 2 381 802 T3

DESCRIPCIÓN

Colorantes disazoicos y composiciones de colorante para matizar papel blanco

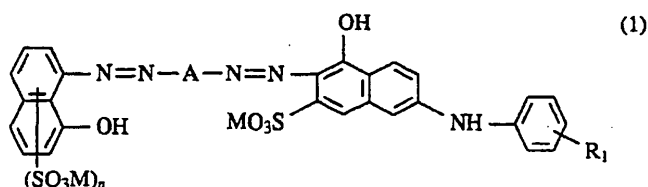
La presente invención se refiere a colorantes y sus mezclas adecuados para matizar papel blanco, a un procedimiento para el matizado, a un procedimiento para la preparación de nuevos colorantes y a papel blanco que se ha tratado con tales componentes matizadores.

Para la producción de papel blanco, están disponibles dos enfoques, que también pueden complementarse entre sí, para el fabricante de papel, a saber la adición de pequeñas cantidades de colorantes matizadores violeta y el uso de agentes blanqueadores fluorescentes. Las ventajas y desventajas relativas de estos dos enfoques se analizan con detalle en WO 02/18705, como también los requisitos de los colorantes matizadores adecuados, que se definen por sus ángulos de tono relativos.

Como un colorante matizador individual ideal desde el punto de vista del ángulo de tono, se ha identificado que C.I. Direct Violet 9 cumple los requisitos, pero sufre problemas relativos a la solubilidad en agua de, por ejemplo, su sal sódica, especialmente en agua dura. La introducción de grupos ácido sulfónico adicionales en la molécula vence los problemas de solubilidad, pero conduce a productos que carecen de afinidad con las fibras de celulosa.

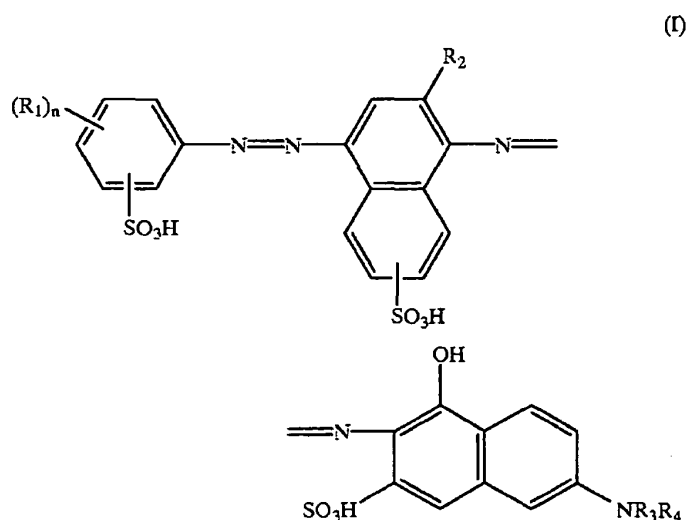
Un intento de vencer este problema se ha divulgado en EP 1 024 178, en la que mezclas de colorantes aniónicos violeta azulado o azul rojizo junto con ciertos colorantes aniónicos rojos se divulgan como componentes matizadores. A pesar el hecho de que se obtienen resultados sorprendentemente buenos con respecto al brillo, un problema normalmente asociado con la adición de colorantes rojos, de los papeles matizados, todavía sigue habiendo un problema adicional.

US-A-5.559.217 divulga tintes de la fórmula



que son adecuados para teñir papel con buena solidez a la luz.

US-A-6.084.078 divulga nuevos tintes disazoicos de la fórmula (I)



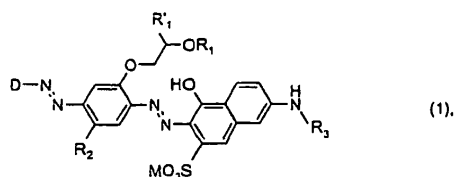
que son adecuados para teñir materiales celulósicos en matices cromáticos brillantes de rojo-violeta a azul. GB 318891 A divulga mejoras en un procedimiento para teñir materiales celulósicos regenerados.

Tanto en el caso del C.I. Direct Violet 9 como en el caso de las mezclas de colorantes matizadores divulgadas en EP 1 024 178, el bloque de construcción central para la síntesis es una llamada amina "MAK III". Las aminas MAK III

pertenecen a una lista de aminas aromáticas tales como cresidina o dianisidina, cuya actividad carcinogénica se ha demostrado claramente. Así, existen peligros potenciales tanto durante la preparación de tales productos como también, posiblemente, en la producción de productos de degradación peligrosos. Sin embargo, hasta ahora ha sido necesario emplear tales bloques de construcción a fin de producir colorantes del matiz necesario para cumplir los requisitos espectrales estrictos de los colorantes matizadores.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que unas ciertas clases de colorantes violeta, no basadas en aminas MAK II, y también sus mezclas, son capaces de cumplir los estrictos requisitos de los colorantes matizadores en la producción de papel blanco.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a un compuesto de la fórmula



en la que D representa un residuo de ácido fenilmonosulfónico, que no está sustituido o está sustituido con uno o dos grupos metilo o un grupo nitro, un residuo de ácido fenildisulfónico, especialmente un residuo de ácido 2,4- o 2,5-disulfónico, un residuo de ácido salicílico o un residuo de ácido naftalenomono- o disulfónico, especialmente un residuo de ácido 2-naftil-6,8- o 4,8-disulfónico,

R₁ y R₂, independientemente, representan hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,

R'₁ representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄,

R₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, que no está sustituido o está sustituido con uno o dos grupos seleccionados de alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno, hidroxilo, -NH₂, nitro, -SO₃M y -CO₂M y

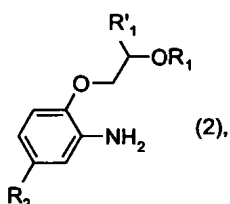
M representa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, amonio o amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄ o un catión poliglicolamonio.

Por otra parte, en el compuesto de fórmula (1), R₁ representa preferiblemente hidrógeno o metilo, especialmente hidrógeno, R'₁ representa hidrógeno, metilo o hidroximetilo, especialmente hidrógeno, R₂ representa hidrógeno o metilo, especialmente metilo, y R₃ representa hidrógeno, fenilo o un residuo de ácido aminofenilsulfónico, mientras que M es preferiblemente hidrógeno, sodio, litio, una sal de mono-, di- o trietanolamonio o una de poliglicolamonio.

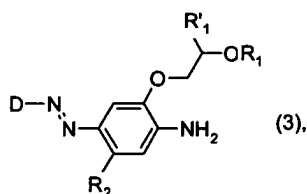
Dentro del alcance de las definiciones de los sustituyentes en el compuesto de fórmula (1), los radicales alquilo C₁-C₄ están ramificados o no ramificados y son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo o n- sec- o terc-butilo. El alcoxi C₁-C₄ es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi o n-butoxi, mientras que el hidroxialquilo C₂-C₄ es, por ejemplo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo y el halógeno es flúor, bromo o, especialmente, cloro.

Los nuevos compuestos de fórmula (1) de la invención pueden prepararse mediante procedimientos de diazotización y acoplamiento estándar muy conocidos en la química de los tintes.

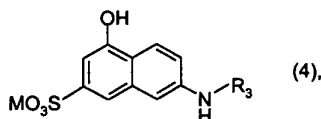
Por consiguiente, en un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación del compuesto de fórmula (1), caracterizado porque un compuesto de fórmula D-NH₂ se diazotiza y se acopla con un compuesto de fórmula



manteniéndose el pH de la reacción entre 3,0 y 4,0 mediante la adición de una base adecuada tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, para dar un compuesto de la fórmula



que subsiguientemente se diazotiza y se acopla con un compuesto de la fórmula

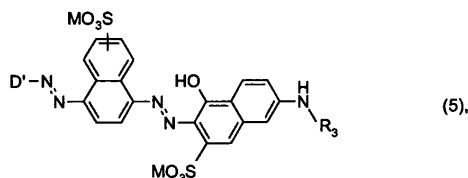


- 5 en donde el pH de la mezcla de reacción se mantiene entre 9,0 y 10,0 mediante la adición de una base adecuada tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico, en donde D, R₁, R'₁, R₂, R₃ y M son como se definieron previamente.

Puesto que los colorantes resultantes exhiben ángulos de tono relativos dentro del intervalo de 270 a 300°, son eminentemente adecuados para el uso como colorantes matizadores, bien solos o bien junto con agentes blanqueadores fluorescentes, para matizar papel blanco.

- 10 Por consiguiente, un aspecto adicional de la invención es un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel seco, de al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la invención.

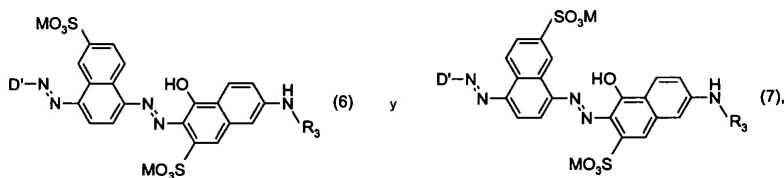
- 15 Sin embargo, una clase adicional de colorantes conocidos relacionados o colorantes que pueden prepararse mediante métodos conocidos, análogos al procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula (1), también exhibe ángulos de tono relativos deseables similares de entre 270 y 300°. Así, un aspecto adicional más de la invención es un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel seco, de al menos un compuesto de fórmula



en la que

- 20 D' representa un residuo de fenilo o naftaleno que está sustituido con uno o dos grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico y, opcionalmente, con uno o dos grupos seleccionados de alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄ y R₃ y M son como se definieron previamente para el compuesto de fórmula (1).

- 25 En un aspecto preferido la invención se refiere además a un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel seco, de una mezcla de los compuestos de fórmula



en las que

D', R₃ y M son como se definieron previamente.

A fin de alcanzar un ángulo de tono relativo particularmente deseable, por ejemplo de entre 280 y 295°, puede ser

necesario emplear mezclas, no solo de compuestos de fórmula (5), tales como (6) y (7), sino también mezclas de uno o más compuestos de fórmula (1) con uno o más compuestos de fórmula (5).

5 Por consiguiente, en un aspecto adicional más, la invención se refiere a un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel secado, de una mezcla que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) junto con al menos un compuesto de fórmula (5), en donde las relaciones relativas de los componentes individuales son tales que dan como resultado un ángulo de tono de entre 270 y 300°, preferiblemente de entre 280 y 295°.

10 Las relaciones de los componentes individuales pueden variar a lo largo de un amplio intervalo dependiendo de los ángulos de tono relativos de los componentes individuales y del ángulo de tono relativo deseado. Así, por ejemplo, las relaciones pueden variar de 99% de compuestos de fórmula (1) a 1% de compuestos de fórmula (5) hasta e incluyendo de 1% de compuestos de fórmula (1) a 99% de compuestos de fórmula (5), en donde se prefiere una relación de aproximadamente 50% de compuestos de fórmula (1) a 50% de compuestos de fórmula (5).

15 Tales mezclas pueden prepararse mediante una mezcladura mecánica simple de los componentes individuales o directamente a partir de la síntesis. En este último caso, la preparación se realiza análogamente al procedimiento descrito anteriormente para la preparación de compuestos de fórmula (1), pero, en la primera reacción de acoplamiento, empleando una mezcla del componente de acoplamiento de fórmula (3) junto con el derivado de ácido aminonaftalenosulfónico apropiado o alternativamente empleando una mezcla de aminas de fórmula D-NH₂ y D'-NH₂, en las que D y D' son como se definieron anteriormente para los compuestos (1) y (5), respectivamente, que, después de la diazotización, se acoplan a un compuesto de fórmula (3).

20 El uso de mezclas de colorantes permite no solo una optimización del ángulo de tono relativo, sino que también es útil para alcanzar un óptimo en la afinidad con la fibra celulósica mientras que asegura una solubilidad en agua suficiente al variar el número de grupos ácido sulfónico en las respectivas moléculas. Así, es preferible alcanzar un promedio de al menos 2 grupos ácido sulfónico por molécula de colorante, estando el óptimo dentro del intervalo de un promedio de entre 2,3 y 3,5 grupos ácido sulfónico por molécula de colorante.

25 Los colorantes y las mezclas de colorantes divulgados en la invención son particularmente útiles para matizar papel blanco, especialmente papel blanco que contiene agentes blanqueadores fluorescentes. Preferiblemente, se usan como una forma comercial sólida o líquida.

30 La forma pulverulenta o granular del colorante puede usarse particularmente en el teñido discontinuo de pasta papelería en el que la mezcla de colorantes, habitualmente en la forma de una solución de reserva, se añade a la trituradora, a la batidora o al recipiente de mezcladura. Se da aquí preferencia a usar preparaciones de colorante que, además del colorante, puedan también incluir extendedores, por ejemplo urea como solubilizante, dextrina, sal de Glauber, cloruro sódico y también dispersantes, agentes antipolvo y secuestradores, tales como polifosfonatos.

35 De acuerdo con esto, la presente invención proporciona además una composición sólida de colorante para matizar papel blanco, que comprende al menos un compuesto de fórmula (1), al menos un compuesto de fórmula (5), o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula 1 junto con al menos un compuesto de fórmula 5 y, opcionalmente, adyuvantes adicionales.

40 La presente invención proporciona además una solución acuosa para matizar papel blanco, que comprende al menos un compuesto de fórmula (1), al menos un compuesto de fórmula (5) o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula 1 junto con al menos un compuesto de fórmula 5 y, opcionalmente, adyuvantes adicionales, preferiblemente en una concentración de 5 a 30% en peso. Debido a su excelente solubilidad en agua, los colorantes de fórmula (1), fórmula (5) y, especialmente, sus mezclas son particularmente adecuadas para la preparación de tales soluciones.

Las soluciones concentradas contienen preferiblemente un bajo nivel de sales inorgánicas, que puede alcanzarse, si es necesario, mediante métodos conocidos, por ejemplo ósmosis inversa.

45 Las soluciones pueden incluir adyuvantes auxiliares, por ejemplo solubilizantes tales como ε-caprolactama o urea, disolventes orgánicos, por ejemplo glicoles, polietilenglicoles, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, acetamida, alcanolaminas o poliglicolaminas, lo que es un aspecto adicional de la invención.

50 En un aspecto adicional más, la invención se refiere así al uso de una composición sólida de colorante o una solución acuosa, según se divulga anteriormente, para matizar papel blanco y también a papel blanco que se ha matizado mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

El tono, que una cantidad dada de un colorante matizador particular imparte al sustrato, no solo depende del propio colorante, sino también del matiz natural del sustrato. Así, a fin de describir las propiedades ópticas de un colorante

matizador independientemente del sustrato al que se aplique, el ángulo de tono del colorante o la mezcla de colorantes apropiados, $h_{\text{colorante}}$, se calcula a partir del cambio de las coordenadas cromáticas ($a^*-a_0^*$) y ($b^*-b_0^*$) en el sistema de coordenadas cromáticas CIELab, en donde a_0^* y b_0^* son las coordenadas cromáticas del sustrato antes del matizado, usando la relación

$$h_{\text{colorante}} = \arctan \left(\frac{b^* - b_0^*}{a^* - a_0^*} \right)$$

5

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin pretender que sean de naturaleza restrictiva. Las partes y los porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

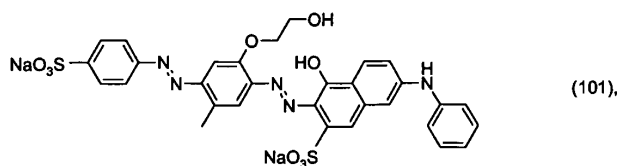
A. Ejemplos Preparativos

Ejemplo 1

- 10 17,2 partes de ácido anilino-4-sulfónico se disuelven en una mezcla de 150 partes de agua y 25 partes de solución acuosa de hidróxido sódico 4N y la solución se acidifica mediante la adición de 26 partes de ácido clorhídrico acuoso al 32%. La suspensión resultante se enfría y se diazotiza mediante la adición gota a gota de 25 partes de solución acuosa de nitrito sódico 4N a una temperatura de 10°C. La solución de sal de diazonio se añade a continuación gota a gota durante 30 minutos a 10°C a una solución que contiene 16,7 partes de 2-(2'-hidroxietoxi)-5-metilanilina en 100 partes de agua y 25 partes de ácido clorhídrico acuoso 4N, con lo que el pH se mantiene a 3-4 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico 4N. Después de que la sal de diazonio ya no pueda detectarse, el pH se ajusta hasta 1-2 mediante la adición de un poco de ácido clorhídrico acuoso al 32% y los sólidos precipitados se separan mediante filtración.

- 20 La torta filtrante húmeda se suspende en 150 partes de agua, 24 partes de solución acuosa de hidróxido sódico 4N y 0,6 partes de sulfonato de lignina C₁₂. Después de la adición de 26 partes de solución acuosa de nitrito sódico 4N, la suspensión se transfiere a un recipiente que contiene 25 partes de hielo y 50 partes de agua bajo agitación vigorosa. La temperatura aumenta hasta 30°C y la agitación se continúa entonces durante 2 horas a 35°C para completar la diazotización.

- 25 La suspensión de sal de diazonio resultante se añade entonces durante 30 minutos con enfriamiento a una solución de 36 partes de ácido 1-hidroxi-6-anilinoftaleno-3-sulfónico en 150 partes de agua y 30 partes de solución acuosa de hidróxido sódico 4N, en donde el pH se mantiene entre 9,0 y 9,2 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico 4N y la temperatura se mantiene a 20°C mediante enfriamiento externo. Después de que se complete la reacción de acoplamiento, el pH se ajusta hasta 11 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico 4N y el producto se precipita mediante la adición de solución acuosa de cloruro sódico al 12,5%. Los sólidos precipitados se filtran y se obtienen 120 g de torta filtrante que contiene el colorante de fórmula



que, después de someterse a diálisis para retirar sales inorgánicas, puede convertirse directamente en una formulación líquida apropiada.

Ejemplos 2-17

- 35 Procediendo de un modo análogo al descrito en el Ejemplo 1, pero empleando aminas apropiadas en la primera etapa de diazotización y componentes de acoplamiento apropiados en la etapa final, se obtienen los colorantes de fórmula general 8, que se resumen en la siguiente Tabla 1:

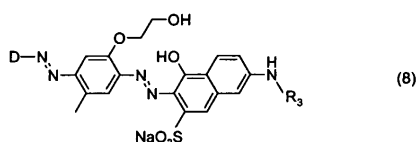


Tabla 1

Ejemplo N°	Compuesto N°	D	R ₃
2	(102)		
3	(103)		
4	(104)		
5	(105)		
6	(106)		
7	(107)		
8	(108)		
9	(109)		
10	(110)		
11	(111)		
12	(112)		

(continuación)

Ejemplo N°	Compuesto N°	D	R ₃
13	(113)		
14	(114)		H
15	(115)		H
16	(116)		H
17	(117)		H

- 5 Colorantes con propiedades cromáticas similares a los de la Tabla 1 anterior también pueden obtenerse reemplazando la 2-(2'-hidroxietoxi)-5-metilnilina del Ejemplo 1 por una cantidad equivalente de los siguientes derivados amínicos, (200) - (500), según se coteja en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

(200)	(300)	(400)	(500)

Ejemplos 18-27

- 10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero reemplazando la 2-(2'-hidroxietoxi)-5-metilnilina por una cantidad equivalente de ácido 2-aminonaftaleno-7-sulfónico y empleando los derivados de anilina D'-NH₂ apropiados en la primera etapa y los componentes de acoplamiento (derivados de ácido 2-hidroxi-6-(sustituido con amino)-naftaleno-3-sulfónico) apropiados, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula general (9), según se resume en la siguiente Tabla 3:

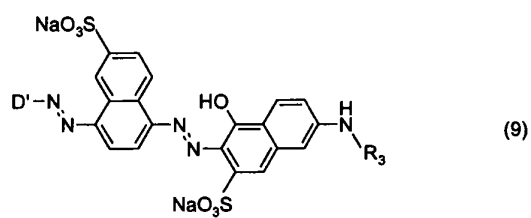
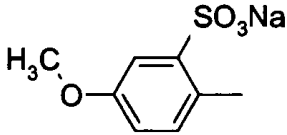
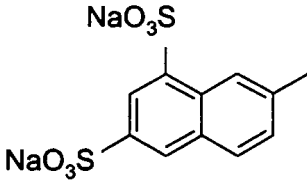


Tabla 3

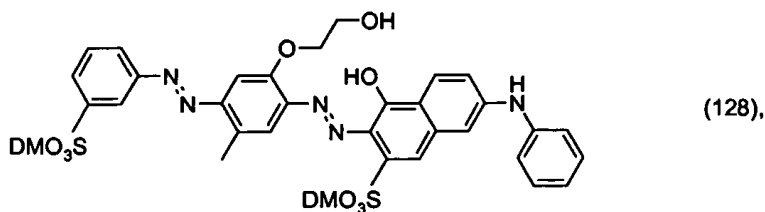
Ejemplo N°	Compuesto N°	D'	R ₃
18	(118)		
19	(119)		
20	(120)		
21	(121)		
22	(122)		
23	(123)		H
24	(124)		H
25	(125)		H

(continuación)

Ejemplo N°	Compuesto N°	D'	R ₃
26	(126)		H
27	(127)		H

5 Ejemplo 28

Una mezcla que consiste en 18,0 g de ácido anilino-3-sulfónico y 31,6 g de ácido 2-naftilamino-4,8-disulfónico se diazotiza y a continuación se acopla con 33,4 g de 2-(2-hidroxietoxi)-5-metilnilina, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. La mezcla de colorantes monoazoicos sustituidos con amino se filtra a 5°C y a continuación se diazotiza y se acopla con 65,5 g de ácido 1-hidroxí-6-anilino-naftaleno-3-sulfónico, según se describe en el Ejemplo 1. Sin embargo, durante la reacción de acoplamiento, el pH se mantiene a 6,5 mediante la adición de un total de 80 g de Desmophen™ VP PU1613 (una poliglicolamina disponible de Bayer AG). La suspensión resultante se diluye hasta 800 g con agua y el pH se ajusta hasta 5,5 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso al 32%. La mezcla se desaliniza a continuación a través de una membrana AFC™30 que funciona a una presión de 2000 kPa y una temperatura de 40-50°C, manteniendo un volumen constante y lavando con una cantidad de 5 veces de agua. Después de concentrar hasta 500 g, el pH se ajusta hasta 7 mediante la adición de 20 g de Desmophen™ VP PU1613 y la solución se estabiliza mediante la adición de 0,75 g de Proxel™ GXL (un biocida disponible de Zeneca AG). Se obtiene una solución estable al almacenamiento concentrada que contiene una mezcla de colorantes de fórmulas (128) y (111), en la forma de sus sales de desmofenio (DM representa el residuo poliglicolamino derivado de Desmophen™ VP PU1613).



B. Ejemplos de Aplicación

Procedimiento de Matizado General

A 10 partes de una mezcla de fibras que consiste en 30% de fibra de sulfato larga y 70% de fibra de sulfato corta (decolorada), que previamente se había batido hasta una finura de Schopper-Riegler de 35° y subsiguientemente se había deshidratado, en 470 partes de agua corriente (dureza alemana 10-15°), se añaden 1,2 partes de carbonato cálcico y la mezcla se dispersa durante 1 hora. Después de este tiempo, se añade suficiente colorante o mezcla de colorantes apropiados para dar como resultado un grado de blancura final del papel resultante, W_{CIE}, de 97,7, la pasta papelera se agita durante 15 minutos más y a continuación se trata con 0,15 partes de Aquapel™ 315D (agente de apresto). Después de un tiempo de contacto de 30 segundos, se añaden 0,005 partes de Percol™ 155 (agente de retención), la mezcla se diluye hasta 700 partes con agua corriente y se produce una muestra de 10 g de papel.

Después del secado, se determinan el brillo (B_{ISO}), el grado de blancura (W_{CIE}) y el ángulo de tono relativo de las matizaciones respectivas.

Los resultados, Ejemplos 30, 31, 33-39, 42, 45, 48, 51 y 54 y Ejemplos de Referencia 32, 40, 41, 43, 44, 46, 47, 49, 50, 52, 53 y 55, se resumen en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4

Ejemplo y Ejemplo Ref. N°	Compuesto N°	Cantidad de Colorante (g/ton)	B _{ISO}	W _{CIE}	Ángulo de Tono Relativo
30	(102)	16,1	82,6	97,7	287,0
31	(103)	37,7	82,4	97,7	289,0
Ref. 32	(104)	66,6	82,1	97,7	286,9
33	(105)	34,0	82,3	97,7	286,9
34	(106)	42,4	81,6	97,7	294,6
35	(107)	42,6	82,7	97,7	287,8
36	(108)	30,6	82,9	97,7	285,1
37	(109)	31,8	82,8	97,7	276,1
38	(110)	45,9	82,6	97,7	283,0
39	(111)	49,4	81,8	97,7	280,6
Ref. 40	(112)	53,8	82,3	97,7	285,4
Ref. 41	(113)	51,7	82,5	97,7	277,7
42	(114)	30,9	81,4	97,7	293,0
Ref. 43	(115)	72,8	81,4	97,7	296,4
Ref. 44	(116)	51,6	80,9	97,7	294,8
45	(117)	43,4	81,5	97,7	277,7
Ref. 46	(118)	60,0	81,5	97,7	278,0
Ref. 47	(119)	57,1	81,7	97,7	279,1
48	(120)	46,3	82,0	97,7	280,0
Ref. 49	(121)	60,7	81,7	97,7	281,7
Ref. 50	(122)	51,3	82,0	97,7	278,5
51	(123)	49,1	80,8	97,7	281,0
Ref. 52	(124)	55,5	80,8	97,7	282,8
Ref. 53	(125)	62,6	81,0	97,7	284,9
54	(126)	47,8	80,8	97,7	288,7
Ref. 55	(127)	62,3	80,7	97,7	284,3

- 5 En una serie adicional de experimentos, Ejemplos de Referencias 56-62, se usaron mezclas de los colorantes anteriores para producir papeles matizados. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 5:

Tabla 5

Ejemplo de Referencia N°	Compuesto N°	Relación de Componentes	B _{ISO}	W _{CIE}	Ángulo de Tono Relativo
56	(102)+(111)	1:1	82,2	97,7	287,4
57	(103)+(111)	1:1	82,1	97,7	284,8
58	(102)+(120)	1:1	82,3	97,7	283,5
59	(105)+(119)	1:1	82,0	97,7	282,8
60	(101)+(111)	1:2	82,0	97,7	282,4
61	(102)+(109)	1:1	82,7	97,7	281,5
62	(110)+(111)	1:1	82,2	97,7	283,8

En una serie adicional de experimentos, además del colorante matizador apropiado, la pasta papelera se trató con 1%, basado en el peso del papel, del agente blanqueador fluorescente líquido Tinopal™ UP.

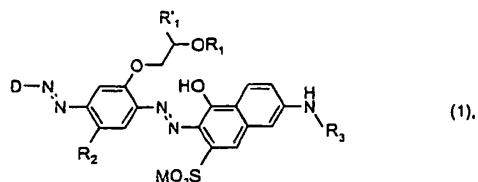
- 10 Los resultados, Ejemplos 63-66, 68 y Ejemplos de Referencia 67, 69 y 70, se resumen en la siguiente Tabla 6:

Tabla 6

Ejemplo y Ejemplo Ref. N°	Compuesto N°	Cantidad de Colorante (g/ton)	B _{ISO}	W _{CIE}	Ángulo de Tono Relativo
63	(102)	16,1	100,8	153,2	286,1
64	(103)	37,7	100,7	153,2	286,8
65	(105)	34,0	100,6	153,3	286,1
66	(111)	49,4	100,0	153,6	283,9
Ref. 67	(115)	72,8	99,6	153,6	289,8
68	(120)	46,3	100,5	149,8	285,1
Ref. 69	(125)	62,6	99,2	154,0	285,4
Ref. 70	(127)	62,3	98,2	154,2	285,3

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula



5 en la que

D representa un residuo de ácido fenilmonosulfónico, que no está sustituido o está sustituido con uno o dos grupos metilo o un grupo nitro, un residuo de ácido fenildisulfónico, un residuo de ácido salicílico o un residuo de ácido naftalenomono- o disulfónico,

R₁ y R₂, independientemente, representan hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,

10 R'₁ representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄,

R₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo, que no está sustituido o está sustituido con uno o dos grupos seleccionados de alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno, hidroxilo, -NH₂, nitro, -SO₃M y -CO₂M y

M representa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, amonio o amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄ o un catión poliglicolamonio.

15 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (1),

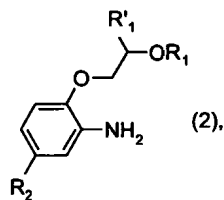
R₁ representa hidrógeno o metilo,

R'₁ representa hidrógeno, metilo o hidroximetilo,

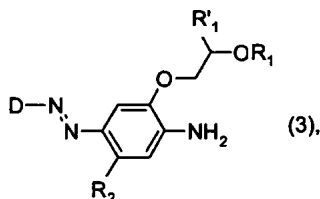
R₂ representa hidrógeno o metilo y

R₃ representa hidrógeno, fenilo o un residuo de ácido aminofenilsulfónico.

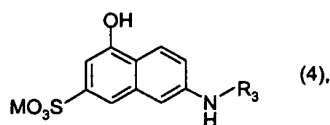
20 3. Un procedimiento para la preparación del compuesto de fórmula (1), de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque un compuesto de fórmula D-NH₂ se diazotiza y se acopla con un compuesto de fórmula



para dar un compuesto de la fórmula



25 que subsiguientemente se diazotiza y se acopla con un compuesto de la fórmula

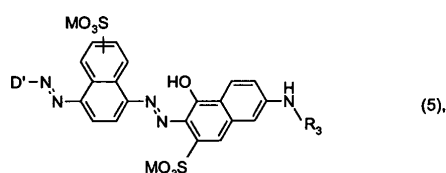


en la que

D, R₁, R'₁, R₂, R₃ y M son como se definen en la reivindicación 1.

4. Un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel secado, de al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1.

5. Un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 and 0,005%, basado en el peso del papel secado, de al menos un compuesto de fórmula

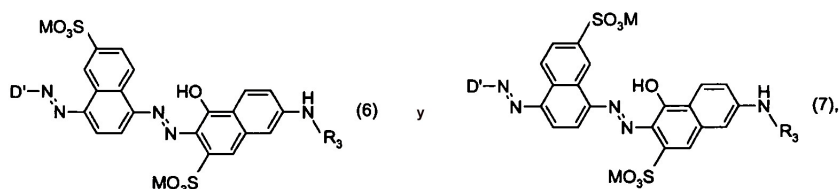


10 en la que

D' representa un residuo de fenilo o naftaleno que está sustituido con uno o dos grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico y, opcionalmente, con uno o dos grupos seleccionados de alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄ y

R₃ y M son como se definen en la reivindicación 1.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los componentes matizadores comprenden una mezcla de los compuestos de fórmula



en las que

D', R₃ y M son como se definieron previamente.

7. Un procedimiento para matizar papel blanco, caracterizado porque el papel se trata con una cantidad de entre 0,00005 y 0,005%, basado en el peso del papel secado, de una mezcla que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, junto con al menos un compuesto de fórmula (5) de acuerdo con la reivindicación 5, en el que las relaciones relativas de los componentes individuales son tales que dan como resultado un ángulo de tono de entre 270 y 300°.

8. Una composición sólida de colorante para matizar papel blanco, que comprende al menos un compuesto de fórmula (1), de acuerdo con la reivindicación 1, al menos un compuesto de fórmula (5), de acuerdo con la reivindicación 5, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula 1 junto con al menos un compuesto de fórmula 5 y, opcionalmente, adyuvantes auxiliares.

9. Una solución acuosa para matizar papel blanco, que comprende al menos un compuesto de fórmula (1), de acuerdo con la reivindicación 1, al menos un compuesto de fórmula (5), de acuerdo con la reivindicación 5, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula 1 junto con al menos un compuesto de fórmula 5 y, opcionalmente, adyuvantes auxiliares.

10. Uso de una composición sólida de colorante de acuerdo con la reivindicación 8 o una solución acuosa de

acuerdo con la reivindicación 9, para matizar papel blanco.

11. Papel blanco que se ha matizado mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.