

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 941**

51 Int. Cl.:

C09B 31/18 (2006.01)

C09B 31/20 (2006.01)

C09B 31/28 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010** **E 10193158 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2457955**

54 Título: **Colorantes trisazoicos para teñir papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2017

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

MEIER, HELMUT-MARTIN;
HEIDE, CHRISTOF;
STRUMPF, KLAUS-GÜNTER y
HÜBBE, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 640 941 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colorantes trisazoicos para teñir papel

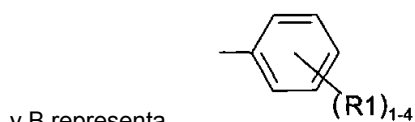
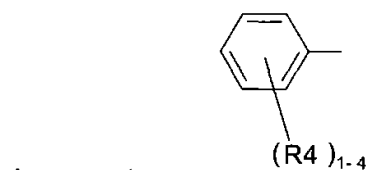
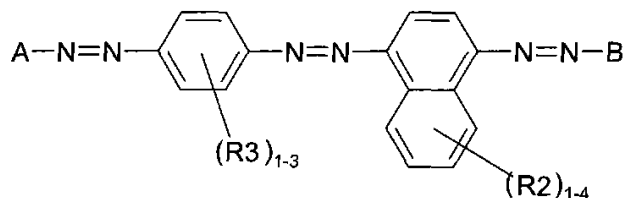
La invención se refiere a nuevos colorantes azoicos, un procedimiento para su preparación y su uso para teñir o imprimir materiales, en particular materiales orgánicos o que contienen fibra, para producir materiales con tonos parduzcos.

Con el fin de producir papel con un tono pardo, se conoce el teñido del papel con mezclas de diferentes colorantes. Por ejemplo, el documento WO-A 2007/057370 se dirige a formulaciones líquidas que contienen los colorantes directos C.I. Pardo directo 44 y Amarillo directo 11. El documento EP-A-1258562 se refiere a mezclas de colorantes que contienen dos colorantes aniónicos cada uno con un máximo de absorción definido diferente. El documento WO-A 2004/048478 enseña la producción de una formulación líquida baja en sal del C.I. Pardo directo 44. El procedimiento de producción comprende la producción vesuvina a partir de m-fenilendiamina y la conversión directa a C.I. Pardo directo 44. La vesuvina y sus productos de acoplamiento, tales como C.I. Pardo directo 44, se conocen desde el principio de la química de los colorantes. Por ejemplo, el índice de color (C.I.) muestra que el C.I. Pardo directo 44 se obtiene acoplando formalmente dos partes de ácido sulfanílico con una parte de vesuvina (Pardo Bismarck C.I. 21000). Sin embargo, la estabilidad a la luz de los papeles pardos producidos a menudo no es suficiente. Del documento JP 2001-004833 se conoce una película polarizadora para proyector de cristal líquido que incluye un compuesto azoico de estructura especificada que contiene al menos dos grupos azo unidos por tres grupos aromáticos. El documento US 5.883.233 A se refiere a un colorante de disazoestilbeno blanqueable útil para la fabricación de tonos pardo kraft de papel.

En fábricas de papel o en la industria de procesamiento del papel, los papeles parduzcos a menudo se almacenan sin evitar la influencia de la luz o intemperie, lo que produce cambio de color o del tono de color. Por lo tanto, es necesario mejorar la estabilidad a la luz de los papeles parduzcos.

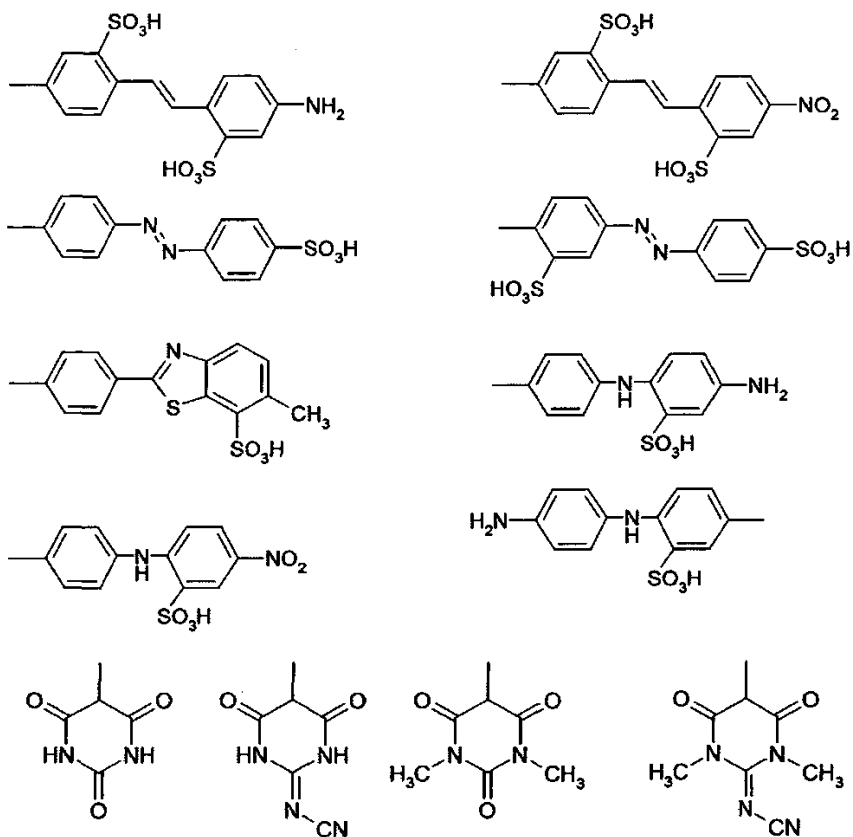
Sorprendentemente, se ha encontrado que este problema se puede resolver mediante nuevos colorantes azoicos que contienen al menos tres grupos azo que están conectados por estructuras aromáticas, tales como grupos benceno y/o naftaleno sustituidos. Estos colorantes azoicos son solubles en agua y permiten la producción de materiales, en particular de materiales orgánicos o que contienen fibra, p. ej., papel o cartón, en tonos parduzcos y con estabilidad a la luz alta. En particular, era sorprendente que el tono parduzco se podía obtener con el uso de un solo colorante, en contraste con la técnica anterior, que normalmente usa mezclas de colorantes para este fin.

Por lo tanto, la presente invención proporciona compuestos de fórmula general (1)



o

A, B, independientemente uno de otro, representan uno de los siguientes grupos:

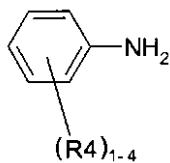


en donde

- 5 R1, R2, R3, R4 independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido, arilo no sustituido, fenilo no sustituido, grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, nitro o halógeno, en donde R2 y/o R3 son grupos sulfónicos.

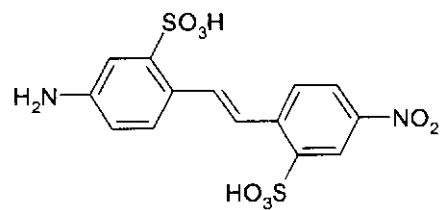
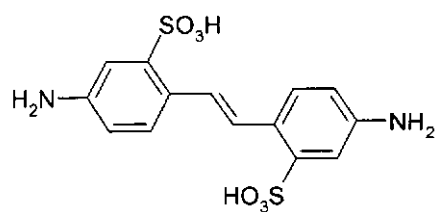
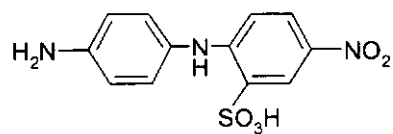
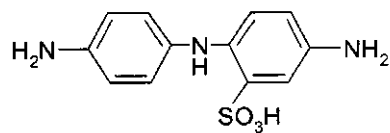
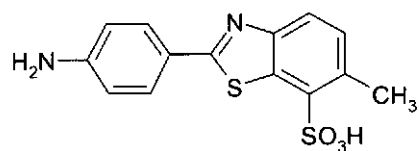
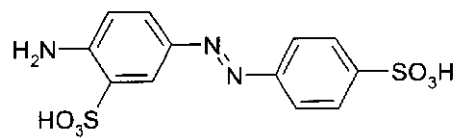
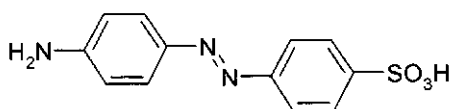
Sorprendentemente, se encontró que los compuestos de fórmula (1) son solubles en agua y los materiales teñidos con estos colorantes presentan mejor estabilidad a la luz.

- 10 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar los compuestos de fórmula (1), que comprende diazotación de un compuesto de fórmula (2) o fórmula (2a)

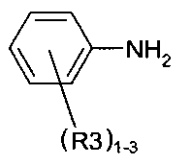


fórmula 2

fórmula 2a

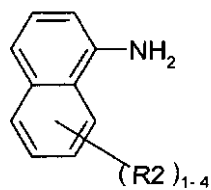


acoplamiento del producto obtenido con un compuesto de fórmula (3)



fórmula 3

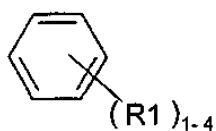
diazotación del producto obtenido y acoplamiento con un compuesto de fórmula (4)



fórmula 4

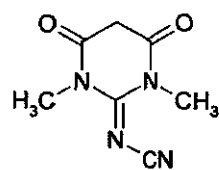
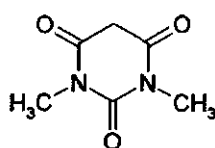
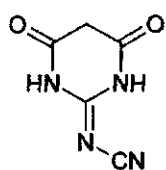
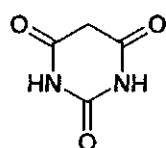
5

diazotación del producto obtenido y acoplamiento con un compuesto de fórmula (5) o fórmula (5a)



fórmula 5

fórmula 5a



para obtener el compuesto de fórmula (1).

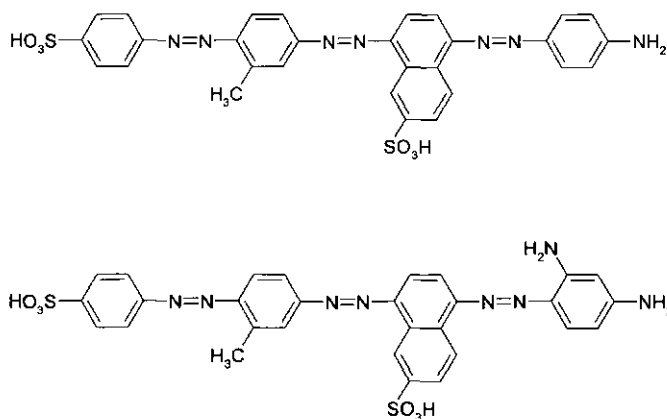
Además, la invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula (1) para teñir o imprimir materiales, en particular materiales que contienen celulosa, en donde el material usado es papel o cartón. Además, la invención se refiere a un procedimiento para teñir o imprimir materiales, en particular materiales que contienen celulosa, en donde el material usado es papel o cartón, y a materiales o papel obtenido por ese procedimiento. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en la descripción siguiente y las reivindicaciones. En la presente invención, el término papel se usa para cubrir papel o cartón.

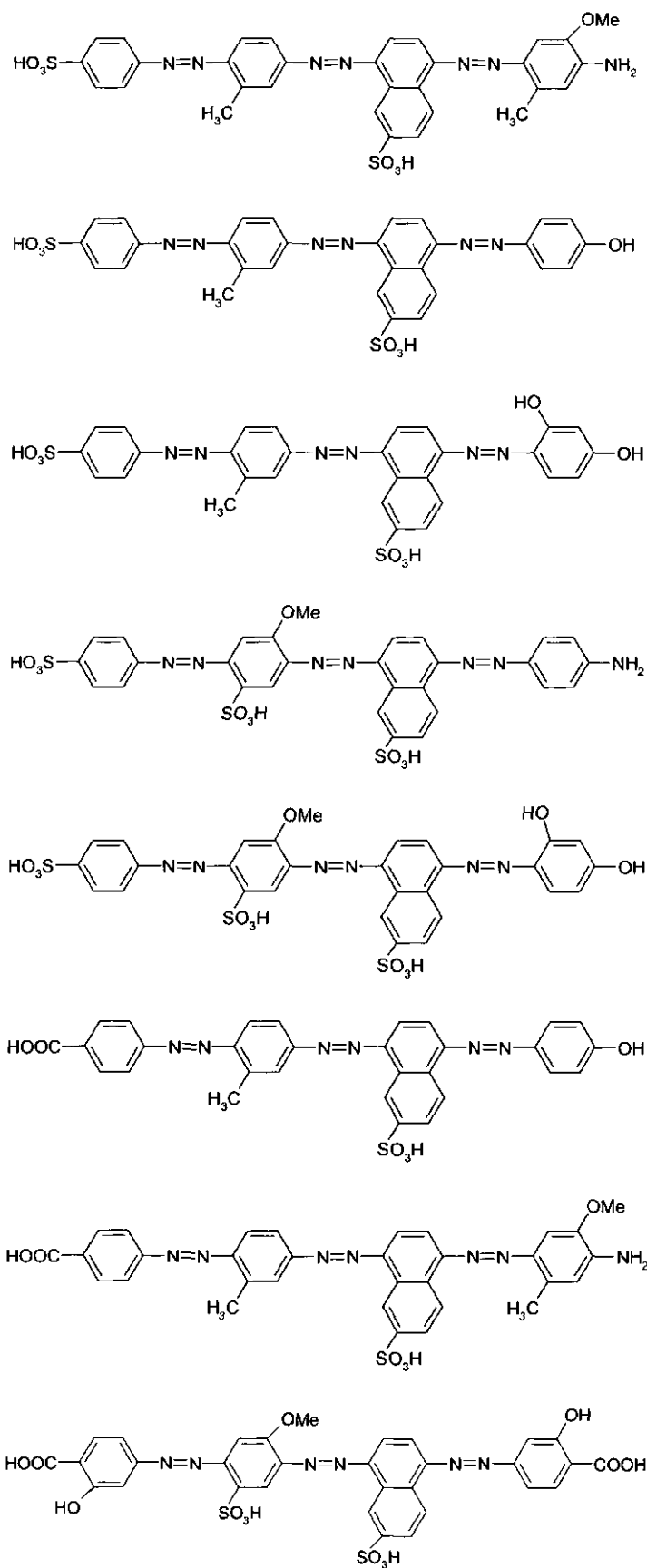
En la fórmula (1), los sustituyentes R1 a R4 está cada uno, independientemente uno de otro, unido a los correspondientes anillos aromáticos en cualquier de sus posiciones. Esto también incluye que R2 puede estar unido en cualquier posición del anillo de naftilo. En el contexto de la invención, el grupo alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄ puede ser lineal o ramificado.

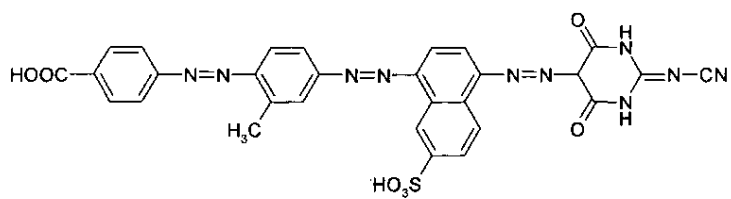
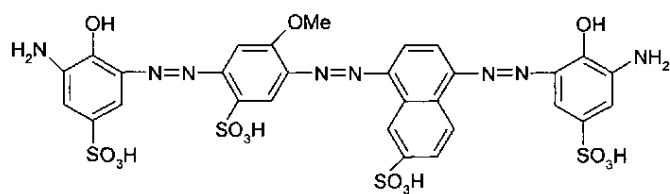
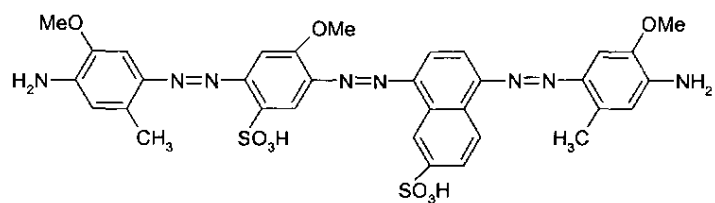
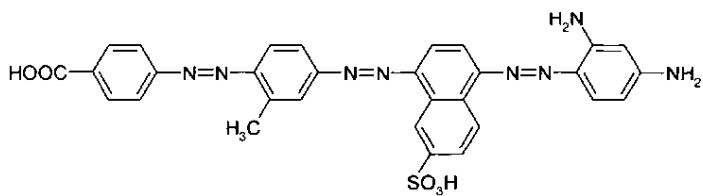
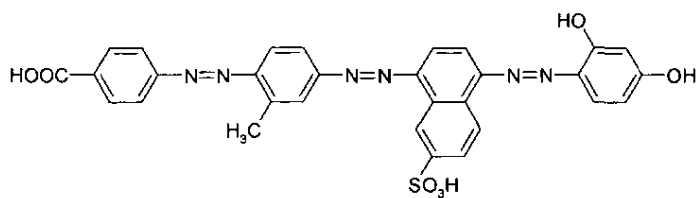
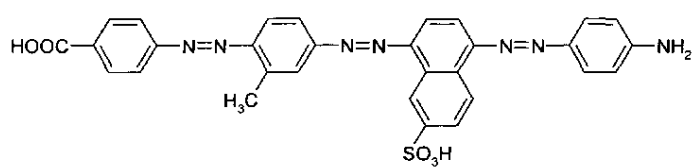
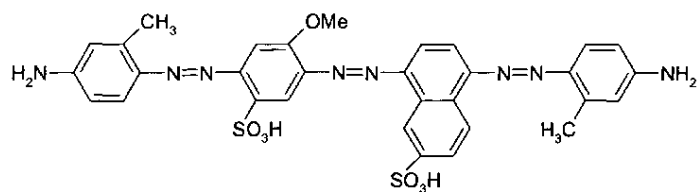
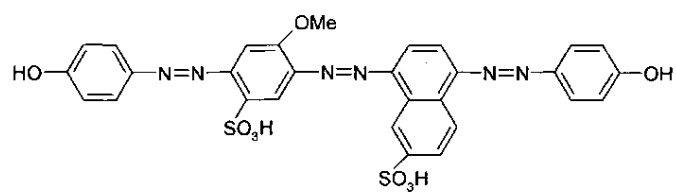
En la presente invención, un grupo sulfónico significa el grupo -SO₃M, en donde M es un catión. Preferiblemente, M es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio mono, di, tri o tetrasustituido, en particular M es mono-alquil-C₁₋₅-, di-alquil-C₁₋₅-, tri-alquil-C₁₋₅-, tetra-alquil-C₁₋₅-amonio, mono-hidroxialquil-C₁₋₅-, di-hidroxialquil-C₁₋₅-, tri-hidroxialquil-C₁₋₅-, tetra-hidroxialquil-C₁₋₅-amonio, o benciltri-hidroxialquil-C₁₋₅-amonio; o amonio basado en aminas derivadas de heterociclos saturados de cinco o seis miembros que contienen nitrógeno, tales como pirrolidina, piperidina, morfolina o piperazina, o sus productos N-monoalquil- o N,N-dialquil-sustituidos. En la presente invención, los grupos sulfónico y carboxilo están presentes en la forma de ácidos libres o en la forma de sales, preferiblemente sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, alquilamonio o alcanolamonio, en particular como sales de alcanolamonio. Las sales de amonio preferidas se han definido antes.

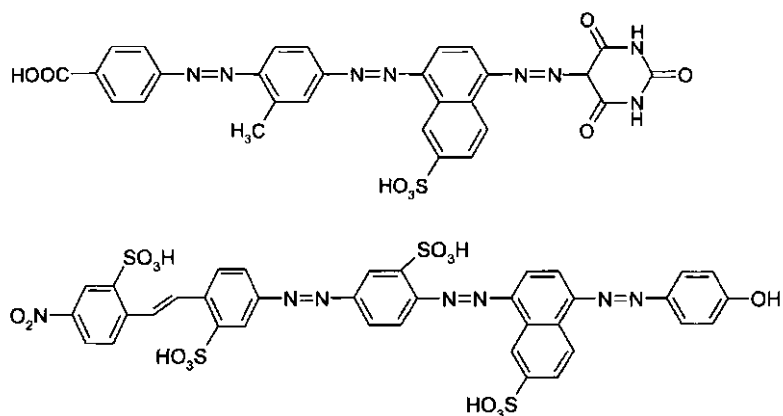
Los grupos preferidos para R1 a R4 son grupos sulfónico, carboxilo, hidroxilo o amino, en particular grupos sulfónico y carboxilo. R2 y/o R3, en particular tanto R2 como R3, son grupos sulfónicos. En una realización preferida adicional, R2 aparece una vez en el resto naftilo.

Los compuestos de fórmula (1) preferidos son:

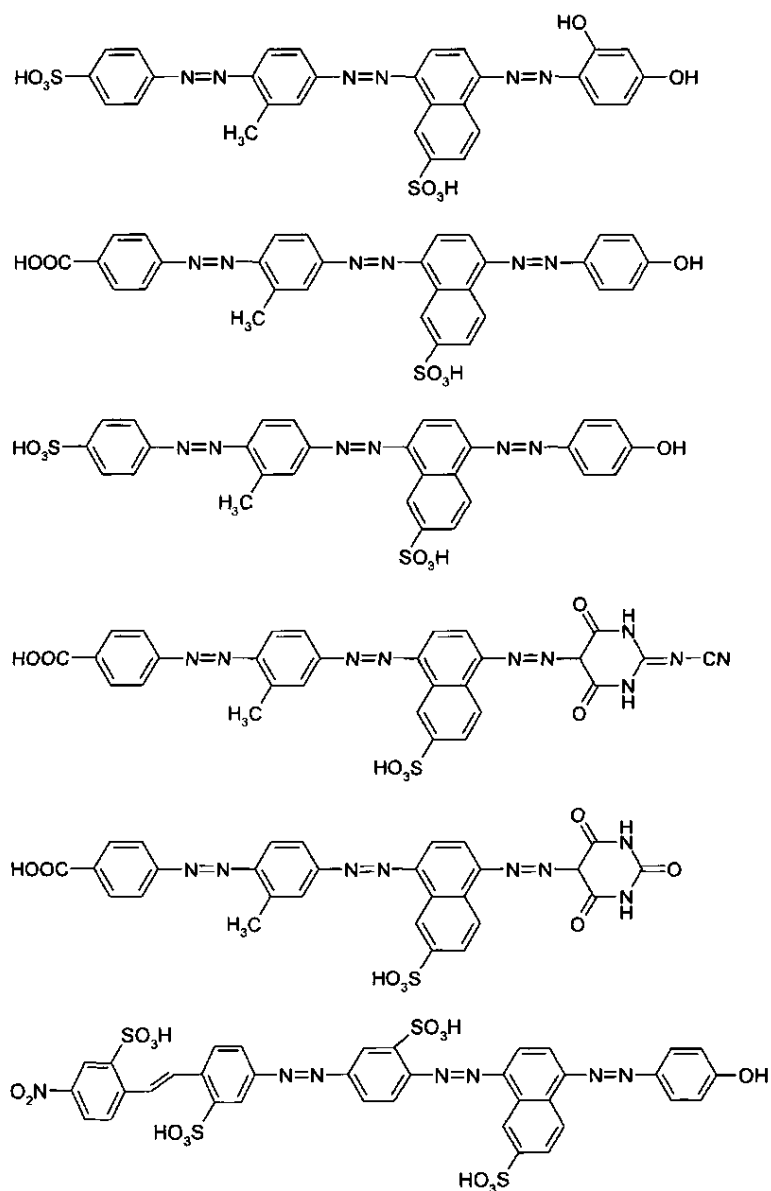








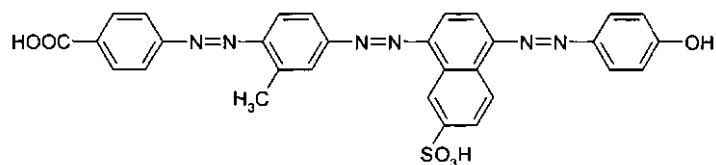
Los compuestos de fórmula (1) más preferidos son:



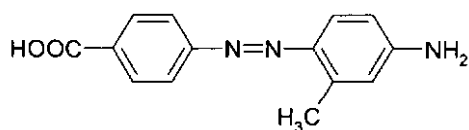
5 La invención también proporciona un procedimiento para preparar los compuestos de fórmula (1) usando procedimientos conocidos, tales como etapas de diazotación y acoplamiento. En general, los compuestos se pueden preparar por diazotación de una amina aromática primaria de partida, y acoplamiento con otra amina aromática

primaria. El producto de reacción obtenido se diazota de nuevo y se acopla con una tercer amina aromática primaria que a su vez se diazota y se acopla con un cuarto compuesto para dar el compuesto deseado. También se puede empezar con los compuestos azoicos adecuados y hacerlos reaccionar con los correspondientes compuestos que contienen amino para dar los colorantes deseados.

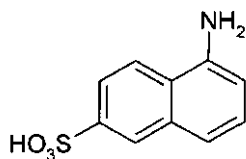
- 5 Como un ejemplo, la síntesis de los colorantes preferidos descritos antes que tienen la fórmula



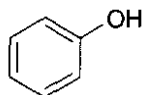
se puede llevar a cabo partiendo de un azocompuesto adecuado, tal como el ácido 4-((4-amino-2-metilfenil)diazenil)benzoico que tiene la fórmula



- 10 que se diazota y se hace reaccionar con un compuesto que contiene amino, tal como el ácido de Cleve 6 que tiene la fórmula

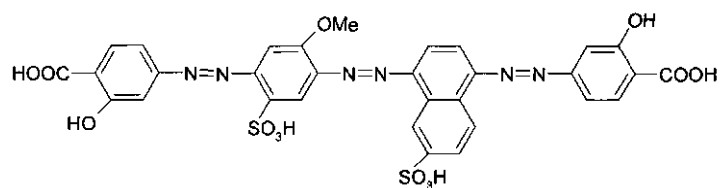


después se diazota de nuevo y se acopla con fenol

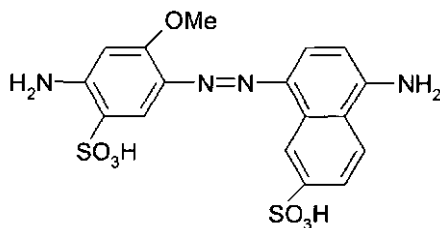


- 15 para dar el colorante azoico deseado.

Como otro ejemplo, la síntesis del colorante descrito antes que tiene la fórmula

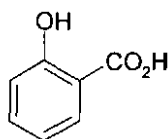


se puede llevar a cabo partiendo de un azocompuesto adecuado, tal como el ácido 5-amino-8-((4-amino-2-metoxi-5-sulfofenil)diazenil)naftaleno-2-sulfónico que tiene la fórmula



- 20

que se tetraazota y se acopla con ácido salicílico



para dar el colorante azoico deseado.

Los colorantes azoicos y su producción usando etapas de diazotación y acoplamiento son bien conocidos y familiares para los expertos en la técnica.

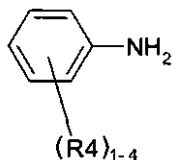
- 5 En una realización preferida adicional, en general primero se prepara una sal de diazonio seguido de una reacción de acoplamiento. En una realización adecuada, un compuesto amina se disuelve o se suspende en ácido clorhídrico o sulfúrico acuoso, y se añade una disolución acuosa concentrada de nitrito sódico. Se añade después un exceso de 2,5-3 equivalentes de ácido por equivalente de compuesto amina a una temperatura de 0-10°C, preferiblemente de 0-5°C, para generar la sal de diazonio. La sal de diazonio ácida obtenida se añade a una disolución, preferiblemente acuosa, del componente de acoplamiento. La reacción de acoplamiento se puede completar después de mezclar los
- 10 componentes.

- Otro procedimiento adecuado empieza disolviendo el compuesto amina en agua o disolución alcalina débil y añadiendo la cantidad calculada de disolución de nitrito sódico a esta disolución de amina. La disolución de amina-nitrito obtenida se agita en una disolución de ácido enfriada con hielo que está presente en un recipiente. También
- 15 se puede añadir el ácido o disolución de ácido enfriada con hielo a la disolución de amina-nitrito a una temperatura de 0-10°C, preferiblemente de 0-5°C. Dependiendo del compuesto amina incluso es posible 0-40°C.

- Además, se pueden disolver los compuestos amina insolubles en agua en disolventes orgánicos, tales como etanol, acetona, piridina, ácido acético, o ácido fórmico. Después de la adición de ácido, se lleva a cabo la diazotación de la forma habitual mediante una disolución de nitrito sódico. En lugar de nitrito sódico, también se pueden usar otros
- 20 agentes de diazotación, tales como ácido nitrosil-sulfúrico, cloruro de nitrosilo, alquilnitrito o gases nitrosos. Además, se pueden añadir emulsionantes, agentes dispersantes o tensioactivos durante la reacción.

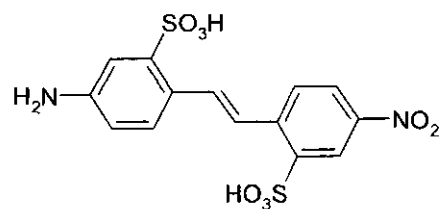
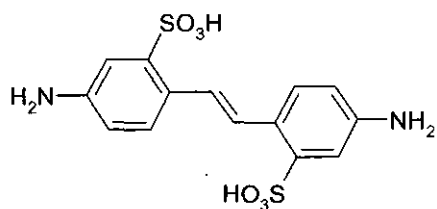
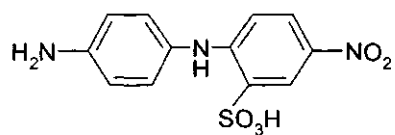
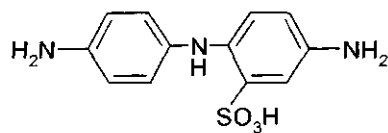
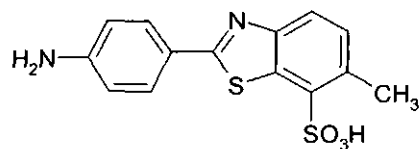
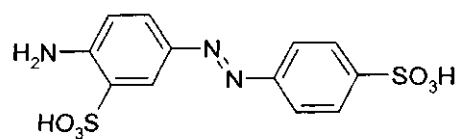
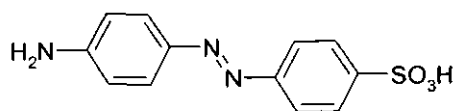
- El procedimiento de preparación no está limitado a los métodos descritos antes, pero se puede llevar a cabo aplicando procedimientos conocidos del estado de la técnica para procedimientos de diazotación y acoplamiento o como se conoce de la bibliografía (p. ej. Klaus Hunger (Editor), *Industrial Dyes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, páginas 19, 28).
- 25

En un procedimiento preferido de la invención, los compuestos de fórmula (1) se obtienen por el siguiente procedimiento. El procedimiento empieza con un compuesto amina de fórmula (2) o (2a)

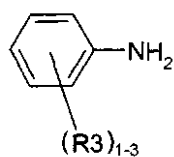


fórmula 2

fórmula 2a

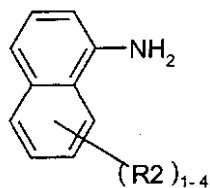


que se diazota y se acopla con un compuesto amina de fórmula (3).



fórmula 3

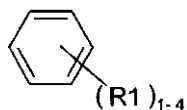
El producto obtenido se diazota de nuevo y se acopla con un compuesto de fórmula (4).



fórmula 4

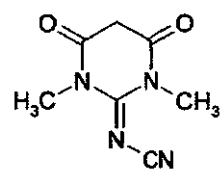
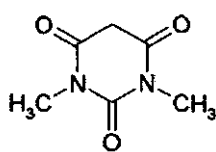
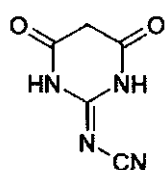
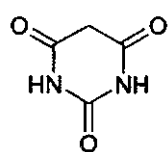
5

El producto obtenido se diazota de nuevo y se acopla con un compuesto de fórmula (5) o (5a)



fórmula 5

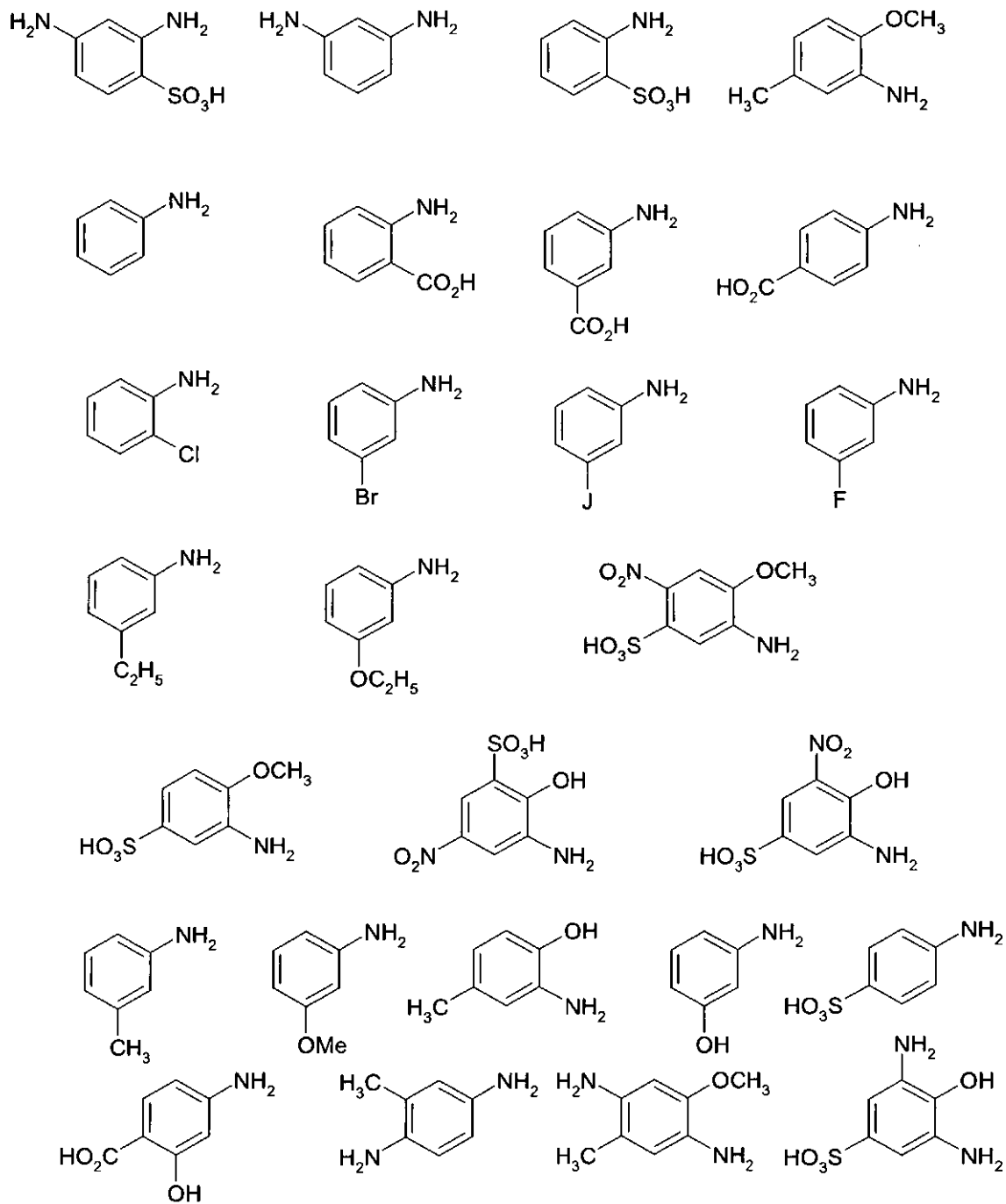
fórmula 5a

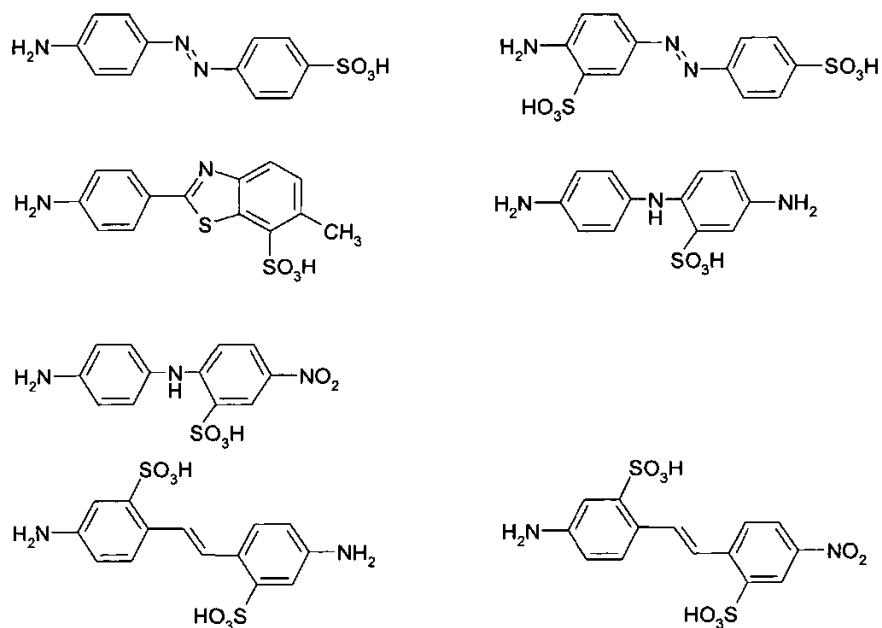


10 para dar el compuesto de fórmula (1).

Además, también se puede empezar con azocompuestos adecuados con grupos amino para dar los colorantes azoicos de la invención.

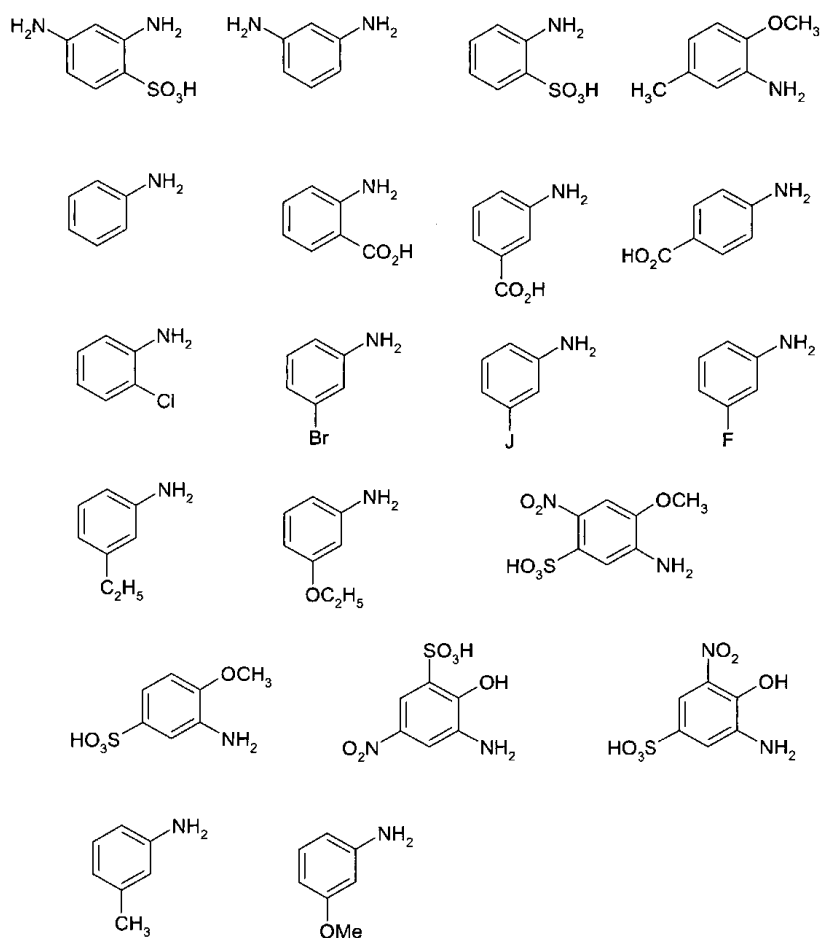
Los compuestos preferidos de fórmula (2) o fórmula (2a) son:





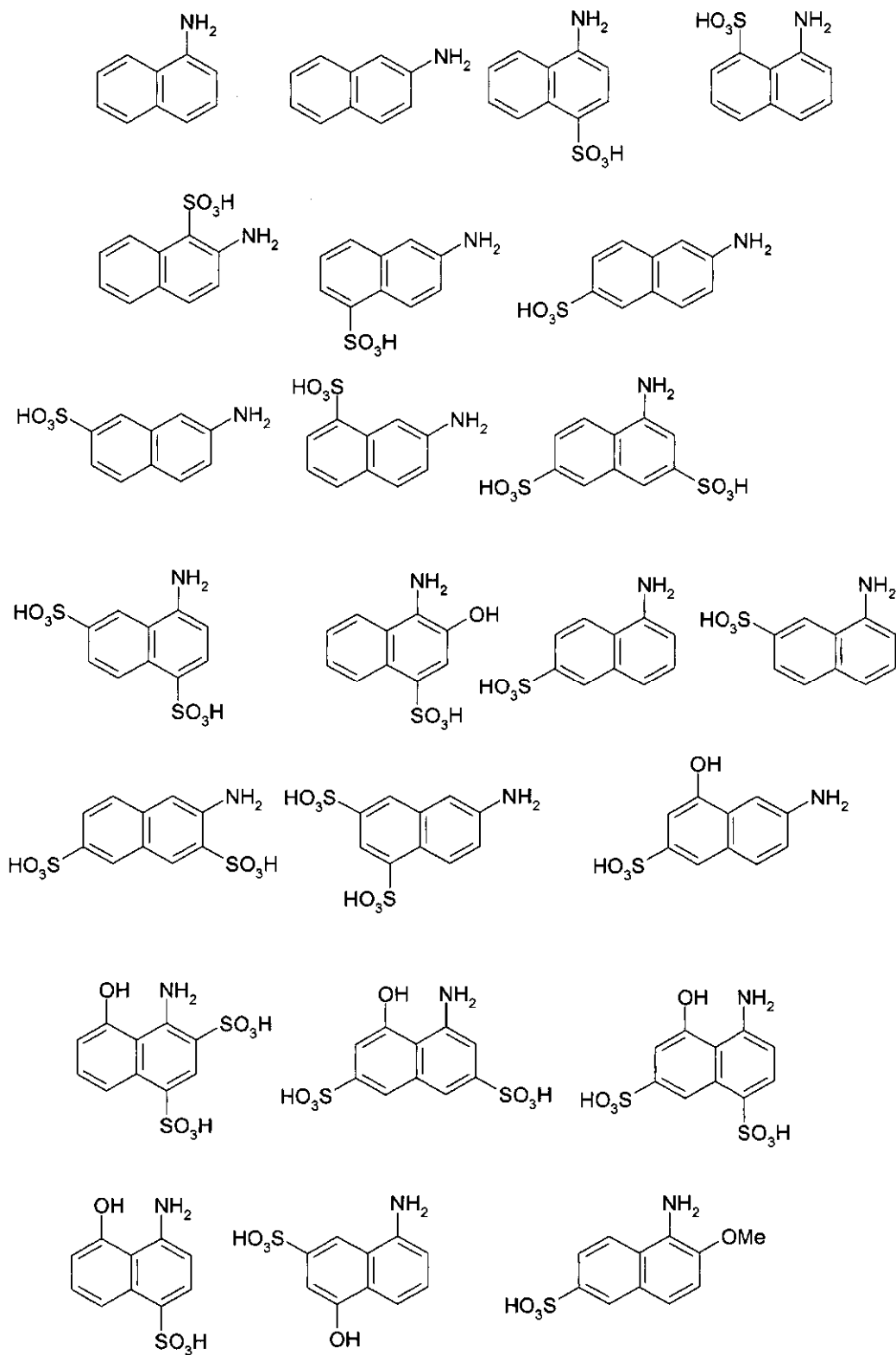
Los sustituyentes mostrados también pueden estar situados en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los compuestos preferidos de fórmula (3) son:



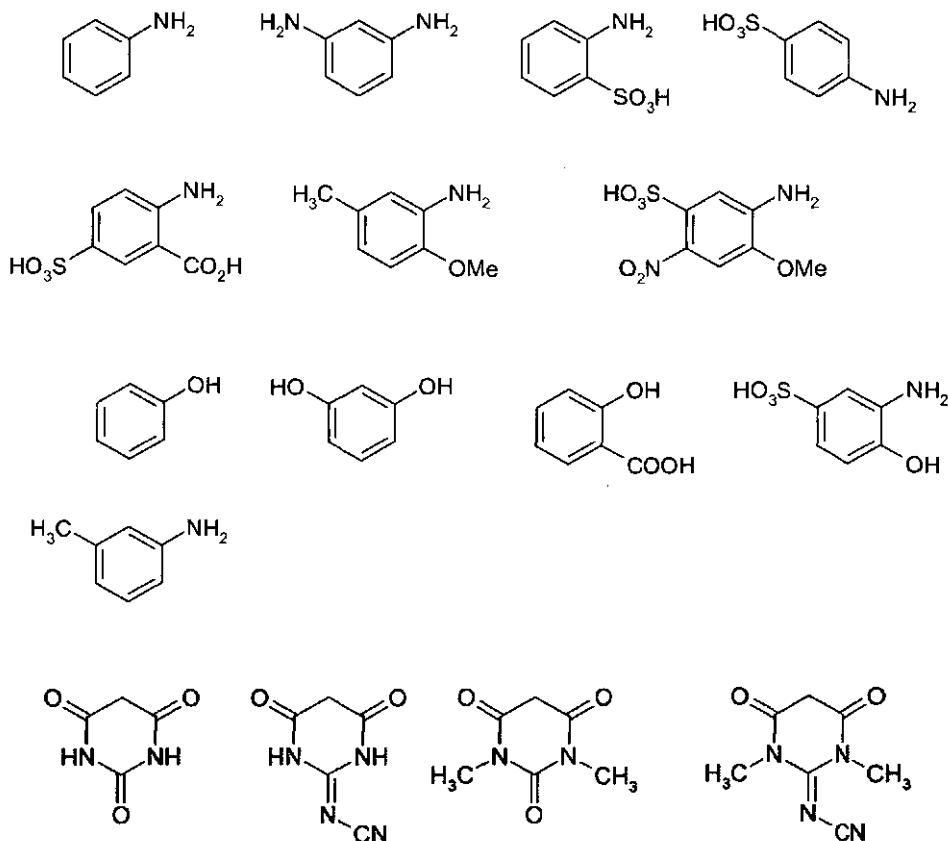
5 Los sustituyentes mostrados también pueden estar situados en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los compuestos preferidos de fórmula (4) son:



Los sustituyentes mostrados también pueden estar situados en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los compuestos preferidos de fórmula (5) o fórmula (5a) son:



Los sustituyentes mostrados también pueden estar situados en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los colorantes de fórmula (1) se pueden aislar del medio de reacción por procedimientos convencionales, por ejemplo, por precipitación por salinización con una sal de metal alcalino, filtración y secado, si es adecuado a presión reducida y a temperatura elevada. Dependiendo de las condiciones de reacción y/o aislamiento, los colorantes de fórmula (1) se pueden obtener como ácido libre, como sal o sal mixta que contiene, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, por ejemplo, el ion de sodio, o un ion amonio o catión de alquilamonio, por ejemplo, cationes mono, di o tri-metil- o etil-amonio, o un catión alcanolamonio, por ejemplo, cationes mono, di o trietanol-amonio. Los colorantes se pueden convertir del ácido libre en una sal o en una sal mixta, o viceversa, o de una forma de sal en otra por técnicas convencionales. Si se desea, los colorantes se pueden purificar además por diafiltración, en donde las sales no deseadas y los subproductos de síntesis se separan del colorante aniónico bruto. La separación de las sales no deseadas y los subproductos de síntesis y una separación parcial de agua de la disolución de colorante bruto, se puede llevar a cabo por medio de una membrana semipermeable aplicando presión, de modo que se obtiene el colorante, sin las sales y subproductos de síntesis no deseados, como una disolución, y si se desea como un material sólido de una forma convencional. Dichos procedimientos pertenecen al estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 2007/057370.

Los compuestos de fórmula (1) se pueden usar en forma de una formulación líquida, preferiblemente una formulación líquida acuosa, una torta de filtro-prensa húmeda, o en forma seca. En los dos últimos casos, cuando se prepara una disolución, preferiblemente se añade alquilamina.

De acuerdo con una realización de la invención más preferida, el compuesto de fórmula (1) se presenta o usa en forma de una formulación líquida acuosa que comprende al menos una alquilamina cuyos uno, dos o tres radicales alquilo pueden estar cada uno sustituido con uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o interrumpidos con uno o dos átomos de oxígeno en grupo funcional éter, estando presente la alquilamina en una cantidad de 0,5-15% en peso, basado en el peso total de la formulación líquida. Se prefieren las alquilaminas cuyos dos o tres radicales alquilo pueden estar cada uno sustituido con uno o dos grupos hidroxilo y/o interrumpido con uno o dos átomos de oxígeno en grupo funcional éter. Se prefieren en particular mono, di y tri-alcanolaminas. Las alquilaminas preferidas son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, monometiletanolamina, 2-(2-aminoeto)etanol, aminoetiletanolamina. Se prefiere en particular etanolamina, en especial dietanolamina y trietanolamina y trietanolamina etoxilada o propoxilada.

Los aditivos adecuados en la formulación líquida pueden ser alcoholes C₁-C₄, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol o terc-butanol; carboxamidas, tales como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida; cetonas o cetoalcoholes, tales como acetona, metiletilcetona o 2-metil-2-hidroxipentan-4-ona; mono-, oligo- o polialquilenglicoles o -tioglicoles que tienen unidades de alquileo C₂-C₆, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,2- o 1,4-butilenglicol, hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tiodiglicol, polietilenglicol o polipropilenglicol; otros polioles tales como glicerol o hexano-1,2,6-triol; éteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol (butildiglicol) o éter monometílico de trietilenglicol o éter monoetilico de trietilenglicol; ésteres de alquilo C₁-C₄ y alcoholes polihídricos, γ-butirolactona o dimetilsulfóxido. Aditivos solubilizantes adecuados son además lactamas, tales como ε-caprolactama, pirrolidin-2-ona o N-metilpirrolidin-2-ona, ureas cíclicas, tales como 1,3-dimetilimidazolidin-2-ona o 1,3-dimetilhexahidropirimid-2-ona, y también poli(ácidos acrílicos), derivados de poli(ácidos acrílicos), poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los respectivos monómeros. Además se pueden usar oligómeros de óxido de etileno u óxido de propileno o derivados de estos oligómeros.

Los colorantes de fórmula (1) y sus sales son particularmente adecuados para el teñido o impresión de material orgánico, material fibroso o que contiene fibra, en particular materiales particulares que contienen material lignocelulósico y/o celulosa, preferiblemente materiales que consisten en celulosa natural o sintética, material lignocelulósico, o sustratos como papel o cartón. El material puede proceder de la madera y/o paja, producido mecánica y/o químicamente, en particular por cualquier técnica de fabricación de pasta o refinado adecuada usada normalmente en la fabricación de papel, p. ej., por fabricación de pasta termomecánica (TMP), fabricación de pasta quimiomecánica (CMP), fabricación de pasta quimiotermomecánica (CTMP), fabricación de pasta mecánica de desfibrador (GW), fabricación de pasta con sulfato alcalino (kraft), fabricación de pasta con sulfito ácido y/o fabricación de pasta semiquímica. El material también puede contener o consistir en pasta o fibra reciclada, en especial hecha de papel de desecho. El material lignocelulósico puede ser en forma fibrosa o no fibrosa. El material fibroso preferiblemente procede de madera y/o paja, obtenido mecánica y/o químicamente, p. ej., por fabricación de pasta termomecánica (TMP), fabricación de pasta quimiomecánica (CMP), fabricación de pasta quimiotermomecánica (CTMP), fabricación de pasta mecánica de desfibrador (GW), fabricación de pasta con sulfato alcalino (kraft), fabricación de pasta con sulfito ácido y/o fabricación de pasta semiquímica. El material fibroso o pasta también puede contener o consistir en pasta o fibra reciclada, en especial hecha de papel de desecho. La pasta usada puede contener, además del material fibroso, p. ej., cargas y/o productos químicos auxiliares, antes o después del teñido de la pasta. En una realización más preferida, el material es papel o cartón. Los tonos obtenidos pueden ser de naranja a parduzco, o de rojizo a parduzco. Además, los colorantes de fórmula (1) y sus sales son adecuadas para producir tintas de impresión, en especial tintas de chorro de tinta, y para usar estas tintas para imprimir materiales, en particular material orgánico o fibroso, por ejemplo, materiales que consisten en celulosa natural o sintética o sustratos como papel o cartón. Preferiblemente, los colorantes de fórmula (1) y sus sales se usan para teñir papel en tonos de naranja a parduzco, en particular tonos parduzcos.

La invención también se refiere a un procedimiento para teñir o imprimir material orgánico, material fibroso o que contiene fibra, en particular materiales que contienen material lignocelulósico y/o celulosa, en donde el material se pone en contacto con el compuesto de fórmula (1), en donde ese compuesto está contenido en una formulación líquida, una torta de filtro-prensa húmeda, o en forma seca, como se ha descrito antes. Preferiblemente, el material se pone en contacto con una formulación líquida acuosa que contiene el compuesto de fórmula (1). Los materiales adecuados son los mismos descritos antes con respecto al uso del colorante de fórmula (1). El material puede proceder de la madera y/o paja, producido mecánica y/o químicamente, en particular por cualquier técnica de fabricación de pasta o refinado adecuada usada normalmente en la fabricación de papel, p. ej., por fabricación de pasta termomecánica (TMP), fabricación de pasta quimiomecánica (CMP), fabricación de pasta quimiotermomecánica (CTMP), fabricación de pasta mecánica de desfibrador (GW), fabricación de pasta con sulfato alcalino (kraft), fabricación de pasta con sulfito ácido y/o fabricación de pasta semiquímica. El material también puede contener o consistir en pasta o fibra reciclada, en especial hecha de papel de desecho. El material lignocelulósico puede ser en forma fibrosa o no fibrosa. El material fibroso preferiblemente procede de madera y/o paja, obtenido mecánica y/o químicamente, p. ej., por fabricación de pasta termomecánica (TMP), fabricación de pasta quimiomecánica (CMP), fabricación de pasta quimiotermomecánica (CTMP), fabricación de pasta mecánica de desfibrador (GW), fabricación de pasta con sulfato alcalino (kraft), fabricación de pasta con sulfito ácido y/o fabricación de pasta semiquímica. El material fibroso o pasta también puede contener o consistir en pasta o fibra reciclada, en especial hecha de papel de desecho. La pasta usada puede contener, además del material fibroso, p. ej., cargas y/o productos químicos auxiliares, antes o después del teñido de la pasta. El teñido del papel se puede llevar a cabo en la pasta.

La invención también se refiere a un procedimiento de teñido de papel o cartón, en donde una pasta o una hoja de papel o papel continuo, se pone en contacto con una preparación o formulación acuosa como se ha descrito antes. Preferiblemente la hoja de papel o papel continuo se pone en contacto con la preparación acuosa en una prensa de encolado, o en una aplicación de revestimiento, preferiblemente en una formulación estucadora.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

Los ejemplos demuestran la síntesis de colorantes de fórmula (1) y de colorantes comparativos, y su uso en una preparación acuosa para teñir papel. La estabilidad a la luz del papel obtenido se determinó de acuerdo con el método de ensayo descrito más adelante. En el caso de que los productos se precipiten por salinización en los ejemplos, el término x% en volumen significa x% del volumen de la mezcla de reacción en g de sal.

Procedimiento de teñido:

Se batieron 7 partes en peso de celulosa al sulfito de madera de pino químicamente blanqueada y 3 partes en peso de celulosa al sulfito de madera de abedul químicamente blanqueada, en agua en un mezclador. Se añadió 1 parte en peso de la preparación de colorante líquida a esta materia. Se hizo el papel a partir de esto después de un tiempo de mezclado de 20 minutos.

Ensayo de estabilidad a la luz según la norma EN ISO 105-B02:

Ensayo para la estabilidad del color - Parte B02: Estabilidad del color a la luz artificial: Se usó el ensayo con lámpara de arco de xenón (ISO 105-B02: 1994, incluyendo modificación 1:1998), que usan habitualmente los expertos en la técnica. La estabilidad a la luz se define por el grado de descomposición del teñido o impresión sobre el papel por luz del sol o luz artificial. En el presente ensayo, se midió papel que se había teñido e irradiado mediante la lámpara de arco de xenón, frente a la escala de azules de lana de referencia que varía de 1 (estabilidad a la luz más baja) a 8 (estabilidad a la luz más alta). La escala de azules de lana consiste en 8 colorantes azules diferentes sobre lana con estabilidad a la luz gradualmente creciente de 1 a 8. Después de irradiar las muestras de papel teñido con la lámpara de arco de xenón en una cámara climática (un dispositivo que simula lluvia y luz del sol) se evaluó la estabilidad a la luz por comparación con la escala de azules de lana.

Ejemplo comparativo 1

Preparación de Pardo directo 44 según el documento WO-A 2007/057370

Etapas 1:

Se añadieron 28,12 g de m-fenilendiamina y 8,76 g de ácido clorhídrico al 20% en peso a 344 ml de agua. Se añadió hielo en una cantidad de 338 g. Después, se introdujeron 15,04 g de nitrito sódico, seguido de la adición gota a gota de 78,86 g de ácido clorhídrico al 20% en peso a lo largo de 50 minutos a <3°C. Después de 10 minutos se añadieron 1,73 g adicionales de m-fenilendiamina y se ajustó un pH de 3 usando 13 g de disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso). A esto le siguió agitación a 3°C durante 1 hora.

Etapas 2:

A una disolución de 34,6 g de ácido sulfanílico en 273,46 g de agua y 32,4 g de disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso) se añadieron 279 g de hielo y 68,9 g de nitrito sódico. La mezcla se mezcló con 82,76 g de ácido clorhídrico (20% en peso) a 0-5°C y posteriormente se agitó durante 30 minutos. El producto obtenido se combinó con el producto de la etapa 1 a 20°C en el transcurso de 90 minutos. Todo el tiempo, el pH se mantuvo a pH 5 usando disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso). Después de 3 horas a 20°C, la mezcla obtenida se ajustó a pH 7,5 y después se calentó a 55-60°C. Se usó ácido clorhídrico (20% en peso) para ajustar el pH a 1, y los sólidos se separaron por filtración con succión y se lavaron con agua para obtener aproximadamente 300 g de una torta de filtro-prensa húmeda de Pardo directo 44, cuyo contenido de sólidos era 22% en peso (contenido de sodio: <0,5% en peso en el material seco).

Producción de una formulación líquida de Pardo directo 44:

Se disolvieron 80,33 g de la torta de filtro-prensa húmeda (que correspondía a 20,0 g de peso seco) con 5,25 g de dietanolamina, 3,44 g de disolución acuosa de hidróxido amónico (25% de NH₃), 5 g de polietilenglicol (peso molecular medio: 200) y agua para formar 100 g de colorante líquido.

El papel se hizo usando el procedimiento de teñido descrito antes. La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 1, es decir, la estabilidad a la luz más baja.

Ejemplo comparativo 2

Preparación de Amarillo directo 11 según el documento WO-A 2007/057370

Se añadieron 1,10 kg de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico (83% en peso, 33,5 mol) a 1,5 litros de agua. Después se añadieron un total de 278 g de hidróxido de litio sólido (56% puro en peso) continuamente en pequeñas cantidades. Se añadieron 67 g de dietanolamina y la mezcla se agitó a 50-60°C durante 20 horas y después a 58°C durante 5 horas. Después, se añadieron 1,7 litros de agua y se ajustó un pH de 9,0 con ácido acético glacial. El colorante se

disolvió con 1,85 kg de urea y se ajustó a una intensidad de color final, comparado con una muestra de referencia previamente definida, con agua. El producto se obtuvo en una cantidad de 7,26 kg y tenía un contenido de colorante de aproximadamente 12% en peso.

5 Se mezclaron el Pardo directo 44 (D.Br. 44) y Amarillo directo 11 (D.Y. 11) según el documento WO-A 2007/057370, dando lugar a la siguiente composición:

9,4% de D.Br. 44 (seco)

6,6% de D.Y. 11 (seco)

3,13% de dietanolamina

0,43% de NH_3

10 2,50% de polietilenglicol 200 y

agua,

para formar 100 g de colorante líquido.

Se hizo papel usando el procedimiento de teñido descrito antes.

15 La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 1, es decir, la estabilidad a la luz más baja.

Ejemplo 1

Etapla 1

20 En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 500 ml de agua destilada y 30,1 g (219,48 mmol) de ácido p-aminobenzoico a temperatura ambiente a pH 3. Se añadió hidróxido de litio (12,9 g) dando pH>12. La disolución obtenida se enfrió usando un baño de hielo externo, seguido de la adición de 250 g de hielo en la mezcla de reacción, y después se añadieron 35 ml (253,62 mmol) de disolución de nitrito sódico (500 g/l). Después esta disolución se añadió gota a gota a lo largo de 20 a 75 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 100 g de hielo a 0°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 5-10°C. Se destruyó el exceso de nitrito por adición de ácido amidosulfónico.

25 Acoplamiento:

30 En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 23,5 g (219,29 mmol) de m-toluidina y 0,5 g de un emulsionante (de Tanatex Deutschland GmbH, producto de 1 mol de arilfenol con 11 mol de óxido de etileno), en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente, pH 10,3, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 20 min a un pH constante de 7,5, controlado por 240 ml de disolución de carbonato sódico (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 8,2. El producto se precipitó por salinización usando 64 ml de ácido clorhídrico (30% en peso) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 223 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmol del producto de la etapa 1).

Etapla 2

35 En un vaso de precipitados de 2 litros con agitador, se mezclaron 700 ml de agua destilada y 223 g (217,39 mmol) de torta de filtro-prensa del producto de la etapa 1, pH=2,6, con 11,6 g de LiOH dando pH>12. Se añadió una disolución de 32 ml (231,88 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 75 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 100 g de hielo a lo largo de aproximadamente 15 min. La temperatura aumentó de 0°C al principio a 15°C al final de la adición, pH 1,2. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

40 Acoplamiento:

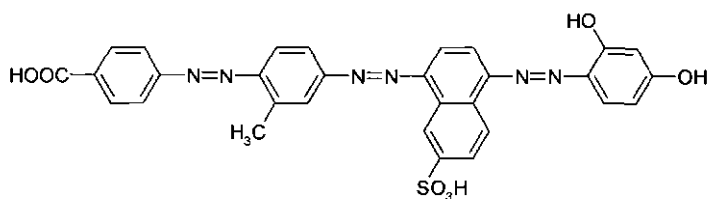
45 En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 48,9 g (217,39 mmol) de ácido de Cleve 6, disuelto con disolución de carbonato sódico en 200 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 25 min a un pH constante de 7,5, controlado con 372 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 7,9. El producto se precipitó por salinización usando 480 g de disolución de cloruro sódico (20% en volumen) y 240 g de disolución de cloruro potásico (10% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 765 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmol de producto de la etapa 2).

Etapa 3

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 250 ml de agua destilada y 102 g (28,99 mmol) de producto de la etapa 2 con 3,3 g de LiOH. Se añadió una disolución de 5 ml (14,50 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 37 ml (430 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 ml de agua destilada y 25 g de hielo a lo largo de aproximadamente 20 min. La temperatura aumentó de 0°C al principio a 10-15°C al final de la adición, pH 0,8. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 1 litro que contenía 3,4 g (30,43 mmol) de resorcinol, disuelto con disolución de carbonato sódico en 150 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 15 min a un pH constante de 8, controlado con 158 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, pH 8,5. El producto se precipitó por salinización usando 180 g de cloruro sódico (disolución al 15% en volumen) mientras se agitaba durante 1 h, y se aisló por filtración para dar 20,7 g de torta de filtro-prensa (producto de la etapa 3). La torta de filtro-prensa se secó a vacío a 60°C para dar 12,8 g del producto de fórmula



Se hizo papel usando el procedimiento de tñido descrito antes.

La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 3.

Ejemplo 2

Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 500 ml de agua destilada y 49,5 g (240,72 mmol) de ácido p-sulfanílico (100 g/486,3 mmol) a temperatura ambiente a pH=6,1. Se enfrió con un baño de hielo y después de añadir 250 g de hielo, se añadieron 35 ml (253,62 mmol) de disolución de nitrito sódico (500 g/l) y después se añadieron inmediatamente 50 ml (475 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso) a 0°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2,5 horas a 5-8°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 26,0 g (240,72 mmol) de m-toluidina en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente, pH 10,3, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 15 min a pH constante de 7,5, controlado con 332 ml de disolución de carbonato sódico (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 7,7. El producto se precipitó por salinización usando 340 g (5808 mmol) de cloruro sódico (disolución al 20% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 115,0 g de torta de filtro-prensa (240,5 mmol de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 2 litros con agitador, se mezclaron 1000 ml de agua destilada y 115 g (240,5 mmol) de torta de filtro-prensa de producto de la etapa 1, pH=9,6, y se calentó hasta 70-75°C. Se añadió una disolución de 35 ml (253,62 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 85 ml (808 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 300 g de hielo a lo largo de aproximadamente 25 min. La temperatura aumentó de -10°C al principio a 15-17°C al final de la adición, pH 0,9. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 h. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

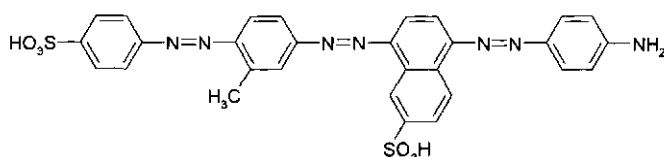
En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 55,4 g (248,15 mmol) de ácido de Cleve 6, disuelto con disolución de carbonato sódico en 200 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 30 min a pH constante de 7,5, controlado con 238 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente, pH 7,9. El producto se precipitó por salinización usando 360 g (6153 mmol) de disolución de cloruro sódico (15% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 397,7 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmol del producto de la etapa 2).

Etapa 3

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 600 ml de agua destilada y 106 g (57,94 mmol) del producto de la etapa 2. Se añadió una disolución de 10 ml (72,46 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 50 ml (430 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 ml de agua destilada y 200 g de hielo a lo largo de aproximadamente 12 min. La temperatura aumentó de -10°C al principio a 10-15°C al final de la adición, pH 0,6. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 5,4 g (57,98 mmol) de anilina, disuelta en 150 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 40 min a pH constante de 7,5, controlado con 300 ml de disolución de carbonato sódico (20% en volumen). El lote se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, pH 7,5. El producto se precipitó por salinización usando cloruro sódico (disolución al 10% en volumen) mientras se agitaba durante 1 h, y se aisló por filtración para dar 36,4 g de torta de filtro-prensa (producto de la etapa 3). La torta de filtro-prensa se secó a vacío a 60°C para dar 18,6 g del producto de fórmula



Se hizo papel usando el procedimiento de tñido descrito antes.

La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 3.

Ejemplo 3

Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 200 ml de agua destilada y 14,9 g (72,46 mmol) de ácido p-sulfanílico (100 g/486,3 mmol) a temperatura ambiente con pH=6,1. Se enfrió con un baño de hielo y después de añadir 75 g de hielo, se añadieron 11 ml (79,71 mmol) de disolución de nitrito sódico (500 g/l) y después se añadieron inmediatamente 18 ml (171 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso) a 0°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2,5 horas a 5-8°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 1 litro que contenía 7,8 g (72,46 mmol) de m-toluidina en 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente, pH 8,2, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 15 min a pH constante de 7,5, controlado con 70 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente, pH 8,4. El producto se precipitó por salinización usando 120 g (2050 mmol) de cloruro sódico (disolución al 20% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 41,7 g de torta de filtro-prensa (68,84 mmol de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 500 ml de agua destilada y 41,7 g (68,84 mmol) de torta de filtro-prensa del producto de la etapa 1, pH=9,6, y se calentó hasta 70-75°C. Se añadió una disolución de 50 ml (72,46 mmol) de nitrito sódico (100 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 45 ml (430 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 100 g de hielo a lo largo de aproximadamente 25 min. La temperatura aumentó de -10°C al principio a 15-17°C al final de la adición, pH 0,9. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 15,5 g (68,84 mmol) de ácido de Cleve 6, disuelto con disolución de carbonato sódico en 200 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 30 min a pH constante de 7,5, controlado con 210 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 7,9. El producto se precipitó por salinización usando 187,5 g (3200 mmol) de cloruro sódico (disolución al 20% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 53,5 g de torta de filtro-prensa (62,32 mmol del producto de la etapa 2).

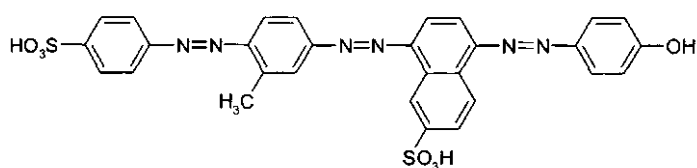
Etapa 3

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 600 ml de agua destilada y 53,5 g (62,32 mmol) del

producto de la etapa 2. Se añadió una disolución de 10 ml (72,46 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 45 ml (430 mmol) de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 50 g de hielo a lo largo de aproximadamente 20 min. La temperatura aumentó de 0°C al principio a 10-15°C al final de la adición, pH 0,8. Después de añadir 60 g de ε-caprolactama, la mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 6,9 g (72,46 mmol) de fenol, disuelto con disolución de carbonato sódico en 200 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 40 min a pH constante de 7,5, controlado con 170 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente, pH 7,5. El producto se precipitó por salinización usando 90 g (1200 mmol) de disolución de cloruro potásico (5% en volumen) y 270 g de cloruro sódico (disolución al 20% en volumen) mientras se agitaba durante 1 hora, y se aisló por filtración para dar 44,2 g de torta de filtro-prensa (producto de la etapa 3). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 22 g del producto de fórmula



Se hizo papel usando el procedimiento de teñido descrito antes.

La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 3.

Ejemplo 4

Etapla 1

En un vaso de precipitados de 2 litros con agitador, se mezclaron 750 ml de agua destilada y 59 g (237,77 mmol) de ácido 5-amino-4-metoxi-2-nitrobencenosulfónico a 50°C, pH=7,1. Se añadió una disolución de 35 ml (253,62 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 75 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 75 ml de agua destilada y 100 g de hielo a lo largo de aproximadamente 20 min. La temperatura aumentó de -10°C al principio a 20-25°C al final de la adición, pH 0,7. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 49,2 g (220,33 mmol) de ácido de Cleve 6, disuelto con 47,2 g de disolución diluida de NaOH (200 g/l), a pH 6, ajustada con disolución de carbonato sódico en 300 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 15 min a pH constante de 7,5, controlado con 262 ml de disolución de carbonato sódico (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 7,9. El producto de acoplamiento se calentó hasta 50°C y el pH se ajustó a 11,7 usando 75 ml de disolución de NaOH (400 g/l). Se añadió a lo largo de 10 min una disolución de 63,3 g (351,2 mmol) de glucosa en 300 ml de agua destilada con reacción ligeramente exotérmica a 55-57°C, pH<10. Después de añadir 25 ml de disolución de NaOH (400 g/l), la mezcla se calentó a 65°C durante 20 min. El producto obtenido se precipitó por salinización usando 250 g de cloruro sódico (como sustancia sólida), y se aisló por filtración para dar 161,3 g de torta de filtro-prensa (producto de la etapa 1).

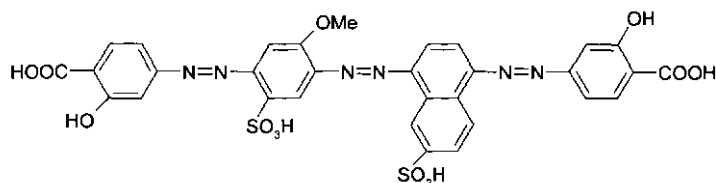
Etapla 2

En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 600 ml de agua destilada y 48,4 g (50,22 mmol) del producto de la etapa 1 con 1,2 g de LiOH. Se añadió una disolución de 14 ml (101,45 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 40 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 ml de agua destilada y 100 g de hielo a lo largo de aproximadamente 20 min. La temperatura aumentó de -8°C al principio a 10-15°C al final de la adición, pH 0,8. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 19,5 g (141,20 mmol) de ácido salicílico, disuelto con disolución de carbonato sódico en 500 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 20 min a pH constante de 7,5, controlado con 240 ml de disolución de carbonato sódico (20% en volumen). El lote se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. El producto se precipitó por salinización usando 360 g de cloruro potásico (disolución al 10% en volumen) y 180 g de cloruro sódico (disolución al 10% en volumen) mientras se agitaba

durante 30 min, y se aisló por filtración para dar 21,3 g de torta de filtro-prensa (producto de la etapa 2). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 11,1 g del producto de fórmula



Se hizo papel usando el procedimiento de teñido descrito antes.

- 5 La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 3.

Ejemplo 5

Etapla 1

- 10 En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 500 ml de agua destilada y 30,1 g (219,48 mmol) de ácido p-aminobenzoico a temperatura ambiente a pH 3. Se añadió hidróxido de litio (12,9 g) dando pH>12. La disolución obtenida se enfrió usando un baño de hielo externo, seguido de la adición de 250 g de hielo en la mezcla de reacción, y después se añadieron 35 ml (253,62 mmol) de disolución de nitrito sódico (500 g/l). Esta disolución después se añadió gota a gota a lo largo de 20 min a 75 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada, y 100 g de hielo a 0°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 5-10°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

- 15 Acoplamiento:

- 20 En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 23,5 g (219,29 mmol) de m-toluidina, 0,5 g de emulsionante (de Tanatex Deutschland GmbH, producto de 1 mol de arifenol con 11 mol de óxido de etileno), en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente, pH 10,3, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 20 min a un pH constante de 7,5, controlado con 240 ml de disolución de carbonato sódico (20 % en volumen). El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 8,2. El producto se precipitó por salinización usando 64 ml de ácido clorhídrico (30% en peso) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 223 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmol de producto de la etapa 1).

Etapla 2

- 25 En un vaso de precipitados de 2 litros con agitador, se mezclaron 700 ml de agua destilada y 223 g (217,39 mmol) de torta de filtro-prensa del producto de la etapa 1, pH=2,6, con 11,6 g de LiOH dando pH>12. Se añadió una disolución de 32 ml (231,88 mmol) de nitrito sódico (500 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 75 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 100 ml de agua destilada y 100 g de hielo a lo largo de aproximadamente 15 min. La temperatura aumentó de 0°C al principio a 15°C al final de la adición, pH 1,2. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

- 30 Acoplamiento:

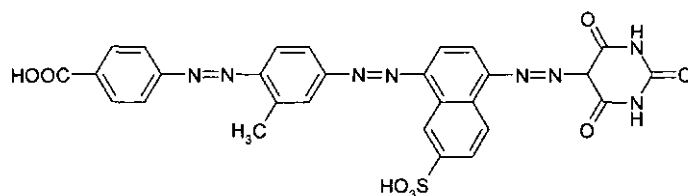
- 35 En un vaso de precipitados de 3 litros que contenía 48,9 g (217,39 mmol) de ácido de Cleve 6, disuelto con disolución de carbonato sódico en 200 ml de agua destilada a pH 7,5, se añadió la sal de diazonio a lo largo de 25 min a un pH constante de 7,5, controlado con 372 ml de disolución de carbonato sódico. El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 7,9. El producto se precipitó por salinización usando 480 g de disolución de cloruro sódico (20% en volumen) y 240 g de disolución de cloruro potásico (10% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h, y se aisló por filtración para dar 765 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmol de producto de la etapa 2).

Etapla 3

- 40 En un vaso de precipitados de 1 litro con agitador, se mezclaron 300 ml de agua destilada y 102 g (28,98 mmol) de torta de filtro-prensa del producto de la etapa 2, pH=2,6, con 4,0 g de LiOH dando pH>12. Se añadió una disolución de 30 ml (43,47 mmol) de nitrito sódico (100 g/l). Esta mezcla se añadió a una disolución de 40 ml de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 ml de agua destilada y 30 g de hielo a lo largo de aproximadamente 30 min. La temperatura aumentó de 0°C al principio a 15°C al final de la adición, pH 1,2. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico. La suspensión de diazo da un volumen de 600 ml.

Acoplamiento:

- 5 En un vaso de precipitados de 2 litros que contenía 3,94 g (30,43 mmol) de ácido barbitúrico, disuelto con 2,1 g de hidróxido de litio en 100 ml de agua destilada a pH 12, se añadió la disolución de la sal de diazonio de la etapa 3 a lo largo de 20 min a pH constante de 8, controlado con la adición de 154 ml de disolución de carbonato sódico (20% en peso). El lote se agitó durante 5 h a temperatura ambiente a pH 8,3. El producto se aisló por filtración para dar 33,8 g de torta de filtro-prensa (30,43 mmol del producto de la etapa 3). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 12,9 g del producto de fórmula



Se hizo papel usando el procedimiento de tñido descrito antes.

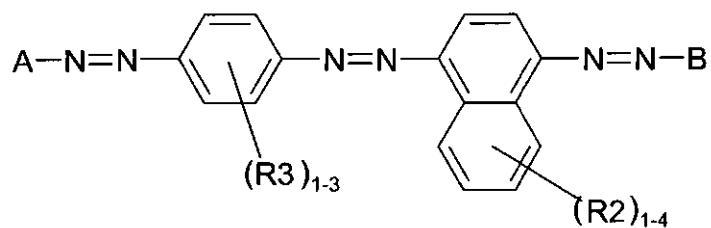
- 10 La estabilidad a la luz se midió de acuerdo con la norma EN ISO 105-B2 con el resultado: 3.

Todos los papeles obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos presentaban tonalidades parduzcas.

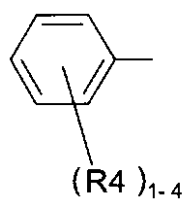
Los ejemplos muestran que los colorantes de la invención proporcionan papel con estabilidad a la luz mayor que el papel producido con mezclas de colorantes conocidas.

REIVINDICACIONES

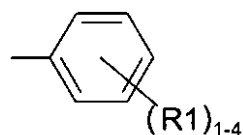
1.- Un compuesto de fórmula (1)



A representa

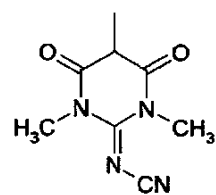
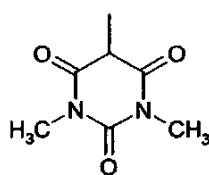
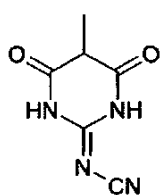
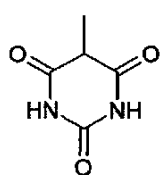
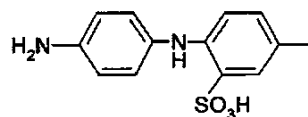
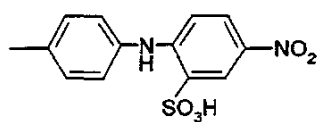
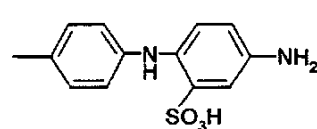
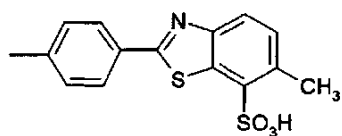
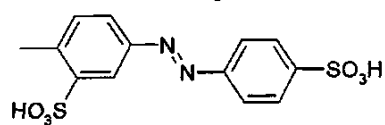
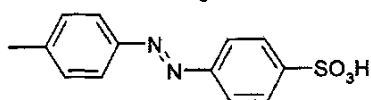
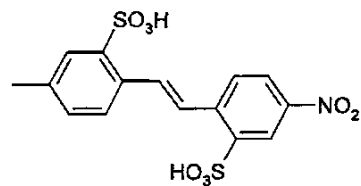
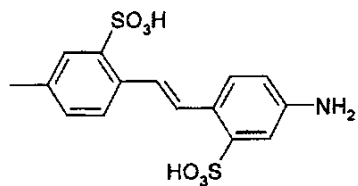


y B representa



o

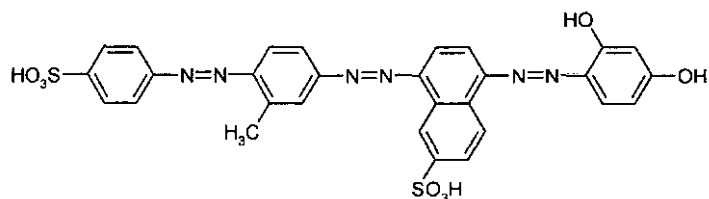
A, B independientemente uno de otro, representan uno de los siguiente grupos



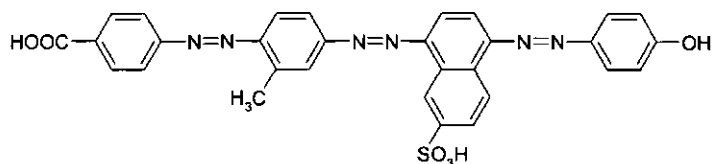
en donde

R1, R2, R3, R4 independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ no sustituido, alcoxi C₁-C₄ no sustituido, arilo no sustituido, fenilo no sustituido, grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, nitro o halógeno, en donde R2 y/o R3 son grupos sulfónicos.

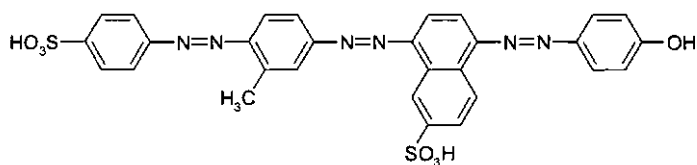
- 5 2.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:



- 3.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:

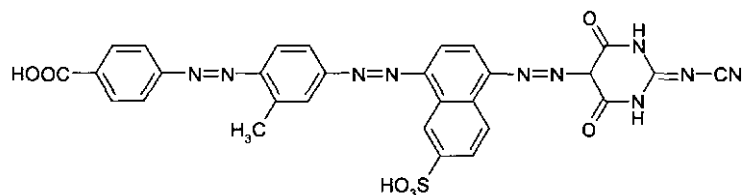


- 4.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:

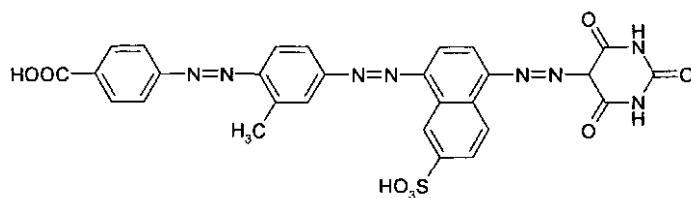


10

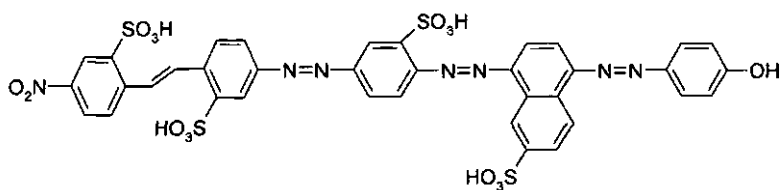
- 5.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:



- 6.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:



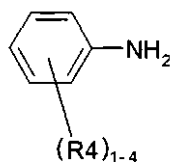
- 15 7.- El compuesto de fórmula 1, que tiene la siguiente estructura:



8.- El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en el grupo sulfónico con el significado de $-\text{SO}_3\text{M}$, M es un catión, preferiblemente es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio mono, di, tri o tetra-sustituido, en particular M es mono-alquil- C_{1-5^-} , di-alquil- C_{1-5^-} , tri-alquil- C_{1-5^-} , tetra-alquil- C_{1-5^-} -amonio, mono-hidroalquil- C_{1-5^-} , di-hidroalquil- C_{1-5^-} , tri-hidroalquil- C_{1-5^-} , tetra-hidroalquil- C_{1-5^-} -amonio, o benciltri-hidroalquil- C_{1-5^-} -amonio.

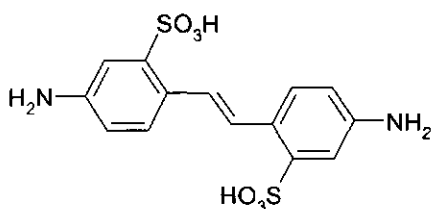
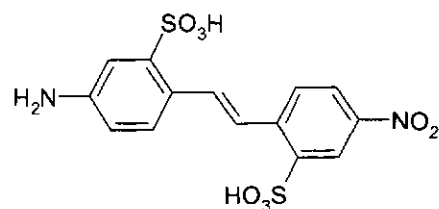
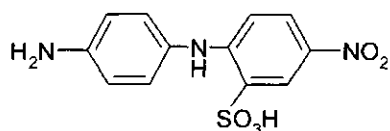
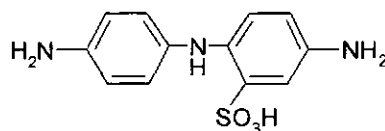
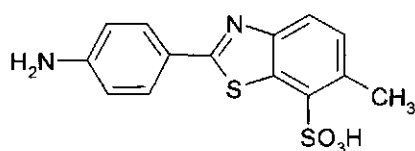
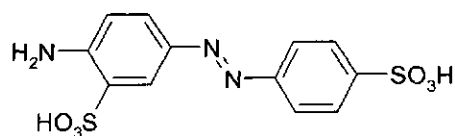
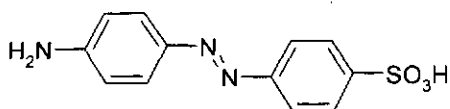
5

9.- Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende la diazotación de un compuesto de fórmula (2) o (2a)



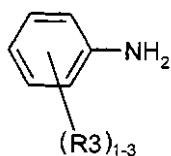
fórmula 2

fórmula 2a



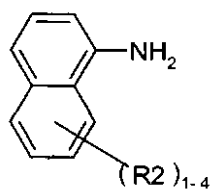
10

y acoplamiento con un compuesto amina de fórmula (3)



fórmula 3

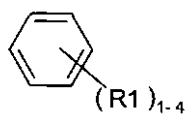
diazotación del producto obtenido y acoplamiento con un compuesto de fórmula (4)



fórmula 4

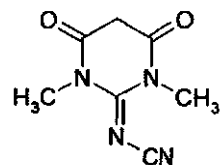
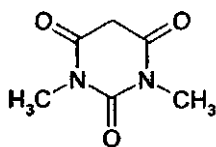
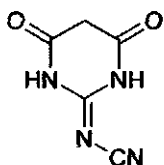
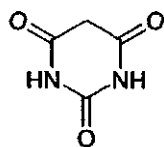
15

diazotación del producto obtenido y acoplamiento con un compuesto de fórmula (5) o (5a)



fórmula 5

fórmula 5a



para obtener el compuesto de fórmula (1).

- 5
 10. Uso de un compuesto de fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para teñir o imprimir materiales que contienen celulosa y/o material lignocelulósico, en donde el material usado es papel o cartón.
 11. El uso según la reivindicación 10, en donde los materiales usados contienen celulosa.
 12. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en donde el material usado es un material fibroso o que contiene fibra.
- 10
 13. Un procedimiento para teñir o imprimir materiales que contienen celulosa y/o material lignocelulósico, en donde el material se pone en contacto con un compuesto de fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o preparado según la reivindicación 9, en donde el material usado es papel o cartón.