

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 839**

51 Int. Cl.:

C09B 35/023 (2006.01)

C09B 35/037 (2006.01)

C09B 35/04 (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 10193153 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2457957**

54 Título: **Tintes azoicos para teñir papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2017

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

ES 2 643 839 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

Tintes azoicos para teñir papel

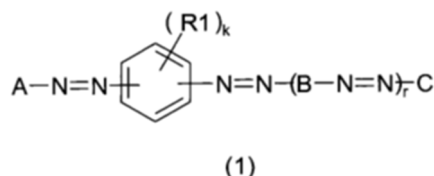
La invención se refiere a nuevos tintes azoicos, un proceso para su preparación y su uso para teñir o imprimir materiales, especialmente orgánicos o que contengan fibra para producir materiales con tonos marronáceos.

5 Para producir papeles con un tono marrón, es conocido el teñir el papel con mezclas de tintes diferentes. Por ejemplo, el documento de patente internacional WO-A 2007/057370 se dirige a las formulaciones líquidas que contienen los tintes directos C.I. Direct Brown 44 y Direct Yellow 11. El documento de patente europea EP-A-1 258 562 se refiere a mezclas de tinte, que contienen dos tintes aniónicos cada uno con un máximo de absorción definido, diferente. El documento de patente internacional WO 2004/048478 divulga la producción de una formulación líquida
10 baja en sal de C.I. Direct Brown 44. El proceso de producción comprende la producción de vesuvina a partir de m-fenilendiamina y conversión directa a C.I. Direct Brown 44. La vesuvina y sus productos de acoplamiento, tales como C.I. Direct Brown 44, se conocen desde el comienzo de la química de los tintes. Por ejemplo, el índice de color (C.I.) demuestra que C.I. Direct Brown 44 se obtiene formalmente por acoplamiento de dos partes de ácido sulfanílico en una parte de vesuvina (Bismarck Brown C.I. 21000). Sin embargo, la resistencia a la luz de los papeles marrones producidos a menudo no es suficiente. A partir del documento de patente japonesa JP 2001-004833 A1 se conoce una película polarizante para proyector de cristal líquido que incluye un compuesto azoico de estructura especificada que contiene al menos dos grupos azo vinculados por tres grupos aromáticos. El documento de patente de los Estados Unidos U.S. 5.883.233 se refiere a un tinte blanqueable de disazoestilbeno útil para la fabricación de tonalidades de papel marrón Kraft.

20 En las papeleras o industria de procesamiento de papel, los papeles marronáceos a menudo son almacenados sin prevenir la influencia de la luz o el tiempo, lo que se traduce en cambios de color o tonalidades del color. Por lo tanto, hay una necesidad de mejorar la solidez a la luz de los papeles marronáceos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que este problema puede ser resuelto por los nuevos tintes azoicos que contienen al menos dos grupos azo y grupos aromáticos y/o heterocíclicos. Estos colorantes azoicos son solubles en agua y permiten la producción de materiales, en particular de materiales orgánicos o que contengan fibra, por ejemplo, de papel o tablero, con alta resistencia a la luz y tonalidades marronáceas. En particular, ha sido sorprendente que la tonalidad marronácea pueda obtenerse con el uso de un tinte solo, en contraste con la técnica anterior que usualmente usa una mezcla de tintes para este propósito.

Así, la presente invención proporciona compuestos de fórmula general (1)



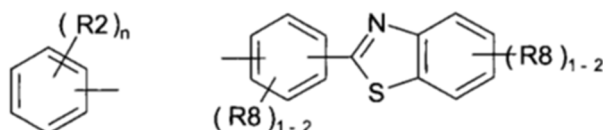
en donde

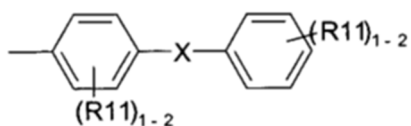
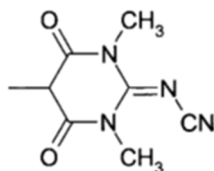
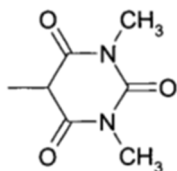
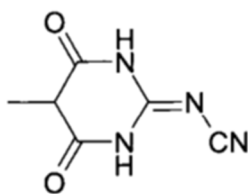
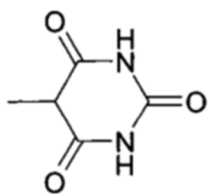
R1 representa grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo o metoxi, en donde R1 se une al anillo aromático en cualquier posición;

k es 2;

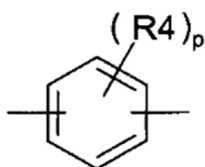
35 r es un número entero de 0 o 1;

A, C representan, independientemente el uno del otro,

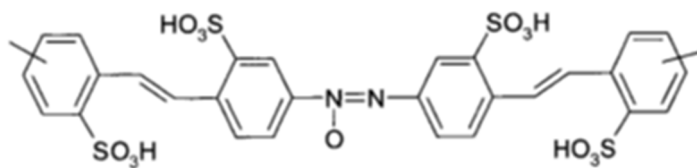




B representa



5



en donde

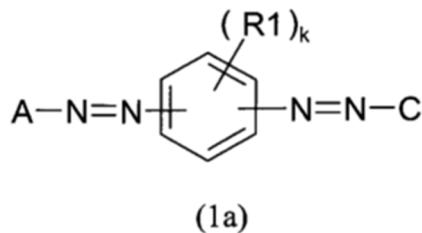
R2, R4, R8 y R11 independientemente uno del otro, representan grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo o grupos metoxi; en donde R2, R4, R8 y R11 se unen al anillo aromático en cualquier posición;

10 y en donde

X representa O, S, NH, SO₂, CH = CH, NHCO, NH-CO-NH, N = N, N=N(O); y

n, p independientemente uno del otro, son un número entero de 1 a 3.

Un compuesto más preferido de la fórmula (1) está representado por la fórmula (1a)

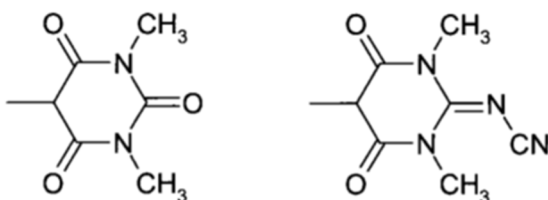
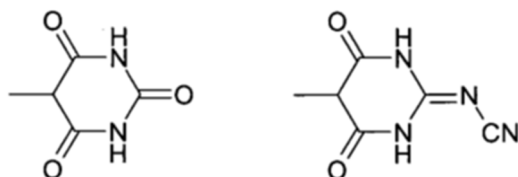
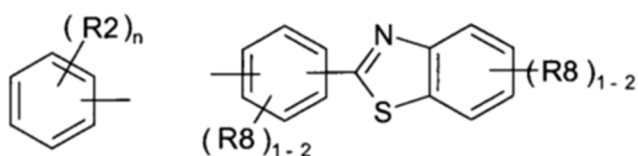


en donde

R1 representa grupos amino, sulfónico, o hidroxilo, en donde R1 se une al anillo aromático en cualquier posición;

5 k es 2;

A, C representan, independientemente el uno del otro,

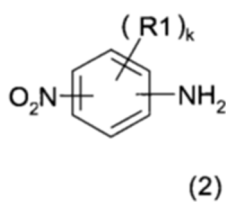


10 n es un entero de 1 a 3;

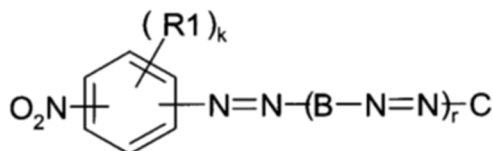
R2 y R8 se definen como se describió anteriormente.

Sorprendentemente, se encontró que los compuestos de fórmula (1) son solubles en agua, y los materiales teñidos con los colorantes muestran mayor solidez a la luz.

15 La invención también se refiere a un proceso para la preparación de los compuestos de fórmula (1), que comprende la diazotización de un compuesto de fórmula (2)

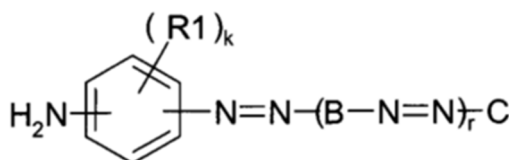


por acoplamiento del producto obtenido, dependiendo del valor de r (0 o 1), con un compuesto de la estructura general B o C como se definió anteriormente. Si r es 0, el producto se une a un compuesto de la estructura general C. Si r es 1, el producto se une a un compuesto de la estructura general B seguido por diazotización y acoplamiento a un compuesto de la estructura general C.



(4)

El compuesto resultante (4) se trata con un agente reductor, como sacarosa, dextrosa, formaldehído, hidrosulfito de sodio o hidrógeno, para reducir el grupo nitro a un grupo amino y rendir el compuesto (5).



(5)

El compuesto (5) es diazotado y acoplado a un compuesto de la estructura general A para obtener el compuesto de fórmula (1).

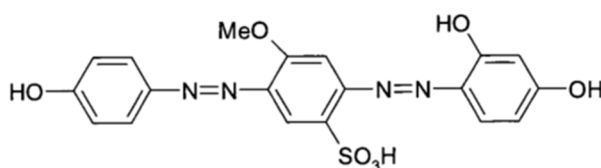
Además, la invención se refiere a la utilización de los compuestos de fórmula (1) para teñir o imprimir materiales, en particular materiales que contienen celulosa, en donde el material utilizado es papel o tablero. Además, la invención se refiere a un proceso de teñido o impresión de materiales, en particular materiales que contienen celulosa, en donde el material utilizado es papel o tablero, y a materiales o papel obtenidos por este proceso. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en adelante en la descripción y las reivindicaciones. En la invención presente, el término papel se utiliza para cubrir el papel o el tablero.

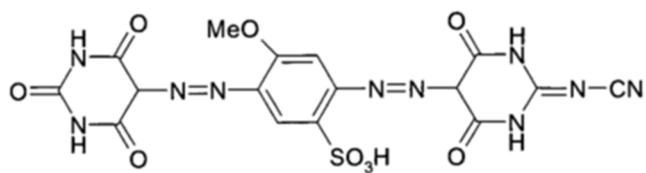
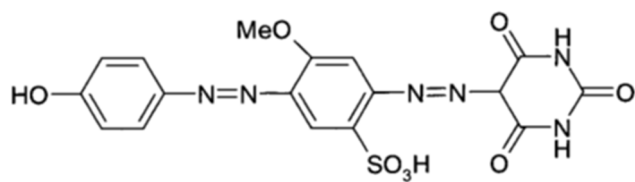
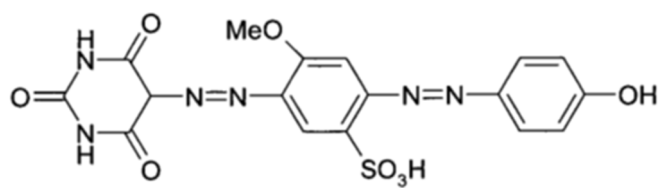
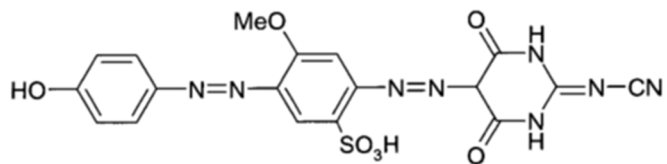
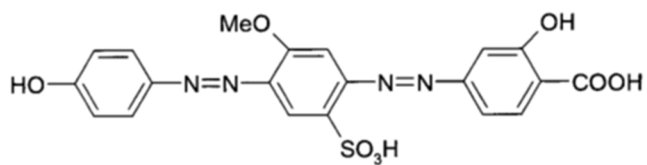
En la fórmula (1), los sustituyentes R1, R2, R4, R8 y R11 cada uno está, independientemente uno del otro, unidos a los anillos aromáticos correspondientes en cualquier posición de los mismos. De la misma manera, los sustituyentes en A, B y C se unen a los grupos azo en cualquier posición.

En la invención presente, un grupo sulfónico significa el grupo $-SO_3M$, donde M es un catión. Preferiblemente M es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, o amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido, en particular M es mono-alquilo C_{1-5} , di-alquilo C_{1-5} , tri-alquilo C_{1-5} , tetra-alquilo C_{1-5} amonio, mono-hidroxialquilo C_{1-5} , di-hidroxialquilo C_{1-5} , tri-hidroxialquilo C_{1-5} , tetra-hidroxialquilo C_{1-5} amonio, o benciltri-hidroxialquilo C_{1-5} amonio; o amonio basado en aminas derivadas de heterociclos de cinco o seis átomos saturados que contienen nitrógeno, tales como la pirrolidina, piperidina, morfolina o piperazina o sus productos sustituidos de N-monoalquilo o N,N-dialquilo. En la invención presente, los grupos sulfónico y carboxilo están presentes en forma de ácidos libres o en forma de sales, preferentemente sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de alquilamonio o sales de alcanolamonio, particularmente sales de alcanolamonio. Las sales de amonio preferidas son las definidas anteriormente.

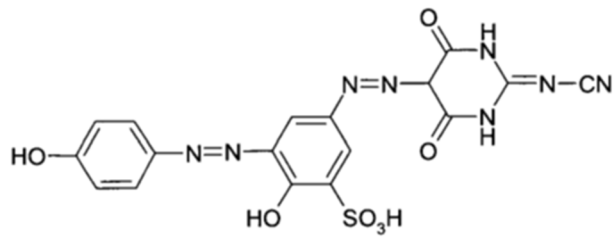
Los sustituyentes R1, R2, R4, R8 y R11, independientemente uno de otro, representan los grupos sulfónico, carboxilo, hidroxilo, metoxi o amino. En la fórmula (1), k es 2.

Los compuestos preferidos de fórmula (1) son:

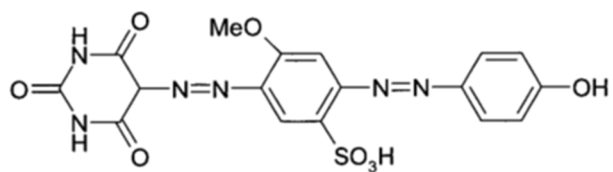


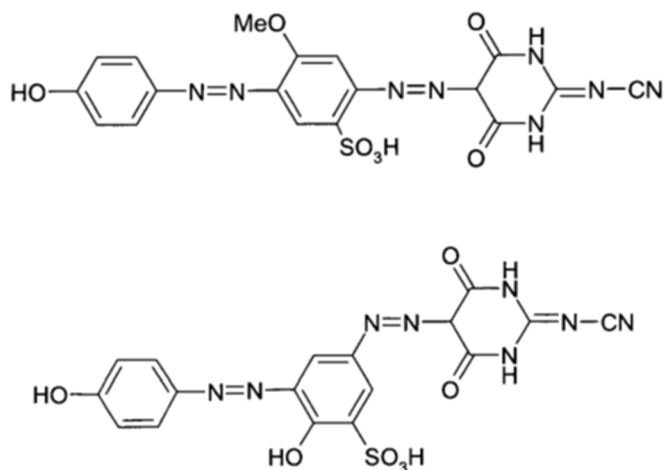


5



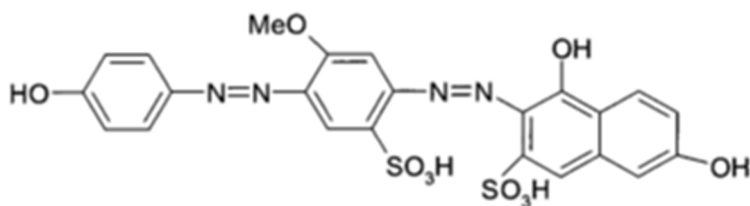
Los compuestos más preferidos de la fórmula (1) son:



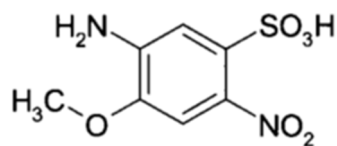


La invención también proporciona un proceso para la preparación de los compuestos de fórmula (1) utilizando los procedimientos conocidos, como diazotización y pasos de acoplamiento. Generalmente, los compuestos se pueden preparar por diazotización de una amina aromática primaria de partida y acoplamiento a otra amina aromática primaria. El producto de la reacción obtenido es diazotado y acoplado de nuevo a una amina aromática primaria tercera que, según el compuesto deseado de fórmula (1), a su vez puede ser diazotada y acoplada a un cuarto compuesto para producir el compuesto deseado. Además, también es posible utilizar un compuesto que contiene el grupo nitro como precursor del compuesto que contiene el grupo amino primario mediante la reducción del grupo nitro con reactivos apropiados.

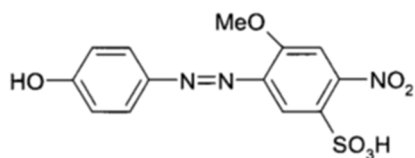
Como un ejemplo de referencia, la síntesis del tinte con la fórmula



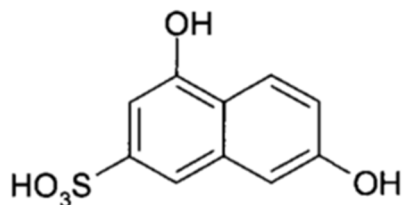
se puede lograr a partir del ácido 5-amino-4-methoxi-2-nitrobenzenosulfónico de fórmula



que es diazotado y reaccionado con fenol a un compuesto que contiene el grupo nitro de la siguiente fórmula.

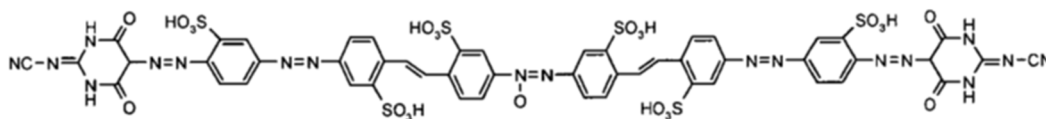


después de la reducción del grupo nitro con un agente reductor apropiado, por ejemplo, un sacárido o azúcar, a un grupo amino, la molécula es diazotada y acoplada al ácido di-hidroxi-J de fórmula

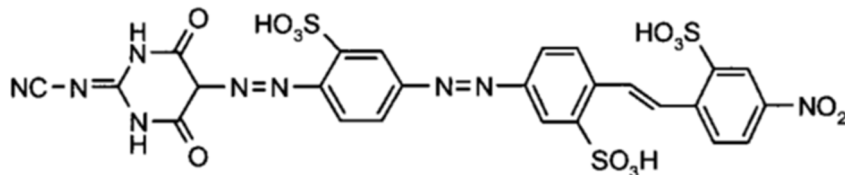


para rendir el tinte deseado.

- 5 Además, es posible hacer reaccionar moléculas que contienen el grupo nitro en presencia de un agente de reducción para construir el grupo $N=N(O)$ de conexión entre dos moléculas. Como un ejemplo de referencia, la síntesis del tinte de la fórmula



puede lograrse a partir de un compuesto azoico apropiado, tal como

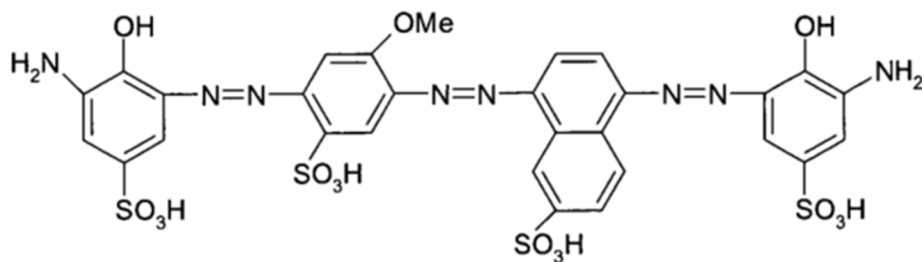


10

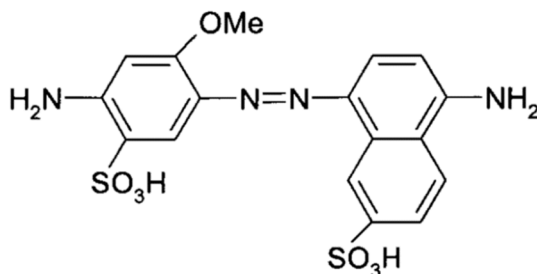
Dos moléculas se hacen reaccionaron entre sí para crear el tinte deseado por medio de un agente reductor, tal como azúcar.

Es también posible comenzar con compuestos azóicos adecuados y hacerlos reaccionar con los correspondientes compuestos que contienen amino para producir los tintes deseados. Como un ejemplo de referencia, la síntesis del colotinterante de la fórmula

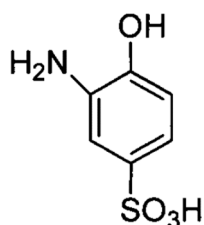
15



se puede lograr a partir de un compuesto azoico apropiado, tal como el ácido 5-amino-8-((4-amino-2-metoxi-5-sulfofenil)diazenil)naftaleno-2-sulfónico de la fórmula



que es tetra-azotizado y acoplado con



ácido 3-amino-4-hidroxibencenosulfónico para producir el tinte azoico deseado.

Así, la preparación implica las etapas de los procesos de diazotización y de acoplamiento y, opcionalmente, etapas de reducción.

Los colorantes azoicos y su producción que implican diazotización y procesos de acoplamiento son bien conocidos y familiares para aquellos expertos en la técnica.

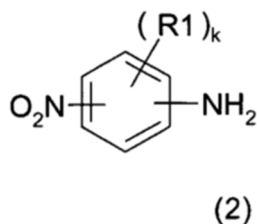
En una realización más preferida, generalmente primero se prepara una sal de diazonio seguido por una reacción de acoplamiento. En una realización adecuada, un compuesto de amina se disuelve o se suspende en ácido sulfúrico o clorhídrico acuoso, y se añade una solución de nitrito de sodio acuoso concentrado. Se agrega además un exceso de 2,5-3 equivalentes de ácido por equivalente del compuesto de 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 agrega a una solución acuosa preferentemente, del componente de acoplamiento. La reacción de acoplamiento puede completarse después de la mezcla de los componentes.

Otro procedimiento adecuado comienza con disolver el compuesto de amina en agua o solución alcalina débil y agregar la cantidad calculada de solución de nitrito de sodio a esta solución de amina. La solución de amina-nitrito obtenida se agita en una solución ácida enfriada con hielo, que está presente en un vaso. También es posible agregar el ácido o solución ácida enfriada con hielo a la solución de amina-nitrito a una temperatura de 0-10° C, preferiblemente de 0-5° C. Dependiendo del compuesto de amina incluso 0-40° C puede ser posible.

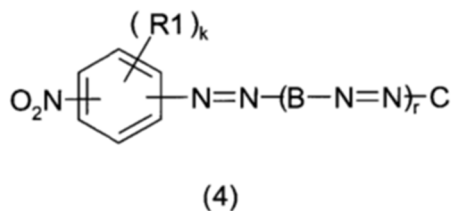
Además, es posible disolver los compuestos de amina insolubles en agua en disolventes orgánicos como etanol, acetona, piridina, ácido acético o ácido fórmico. Después de la adición de ácido, se lleva a cabo la diazotización de manera habitual por medio de solución de nitrito de sodio. En lugar de nitrito de sodio, también pueden ser utilizados agentes de diazotización tales como el ácido nitrosil sulfúrico, cloruro de nitrosilo, alquilnitrito o gases nitrosos. Además, es posible añadir emulsionantes, agentes de dispersión o tensioactivos durante la reacción.

El proceso de preparación no se limita a los métodos descritos anteriormente, sino que puede llevarse a cabo mediante la aplicación de procedimientos conocidos por el estado de la técnica para procedimientos de diazotización y de acoplamiento o conocidos de la bibliografía (por ejemplo Klaus Hunger (editor), Industrial Dyes, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, páginas 19, 28).

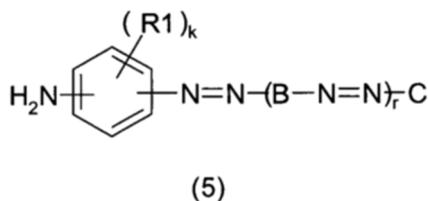
En un proceso preferido de la invención, los compuestos de fórmula (1) se obtienen mediante el siguiente procedimiento. El procedimiento comienza con un compuesto de amina de la fórmula (2)



- 5 que es diazotado y acoplado, dependiendo del valor de r (0 o 1), con un compuesto de la estructura general de B o C como se definió anteriormente. Si r es 0, el producto es diazotado y acoplado a un compuesto de la estructura general C. Si r es 1, el producto es diazotado y acoplado a un compuesto de la estructura general B seguido por diazotización y acoplamiento a un compuesto de la estructura general C.



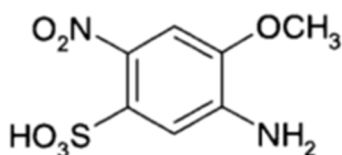
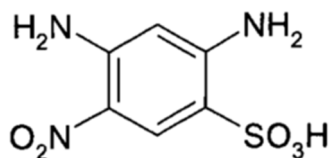
- 10 El compuesto resultante (4) se trata con un agente reductor, tal como azúcar, dextrosa, formaldehído, hidrosulfito de sodio o hidrógeno, para reducir el grupo nitro a un grupo amino y producir el compuesto (5).

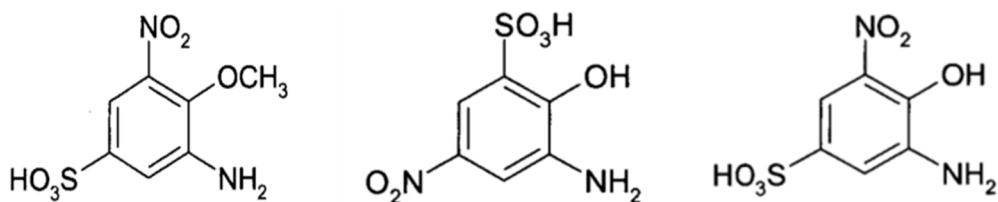


El compuesto (5) es diazotado y acoplado a un compuesto de la estructura general A para obtener el compuesto de fórmula (1).

- 15 Por otra parte, también es posible comenzar con compuestos azoicos apropiados con grupos amino para producir los tintes azoicos de la invención.

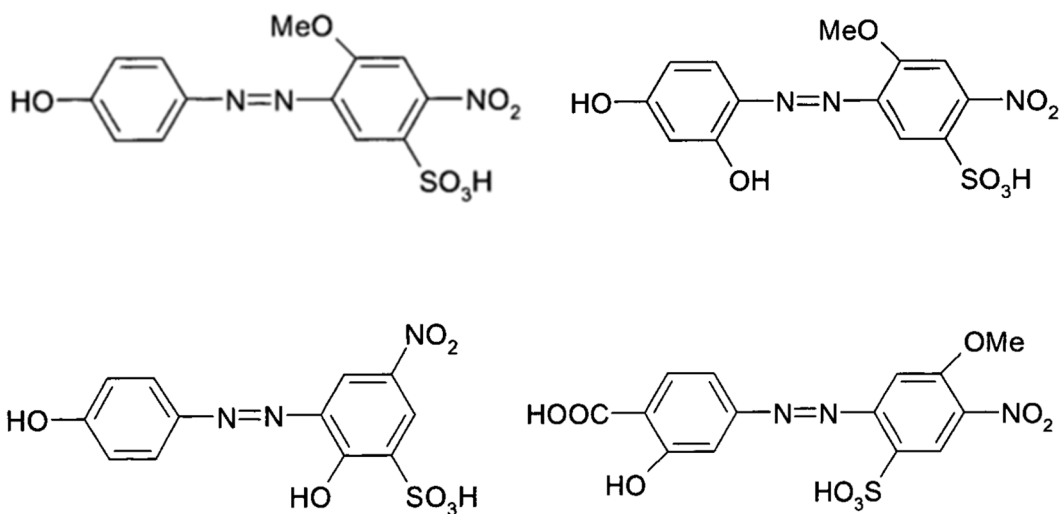
Los compuestos preferidos de fórmula (2) son:





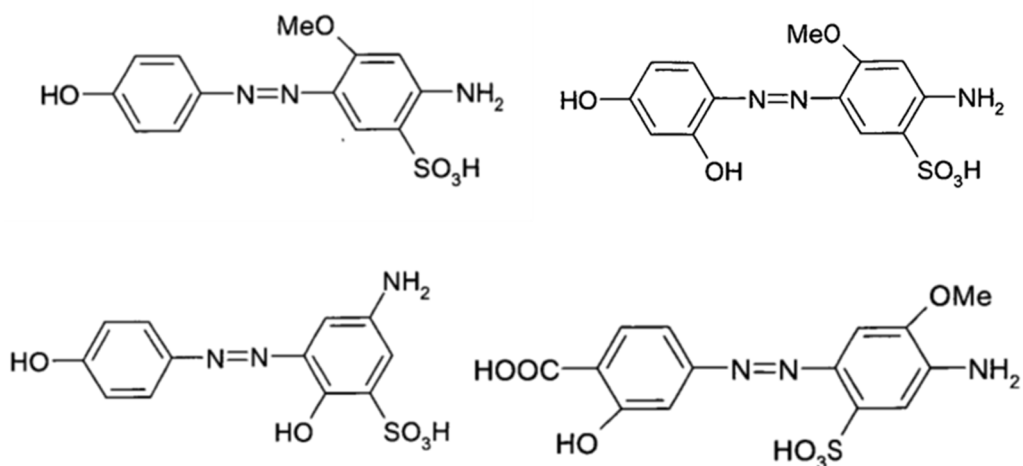
Los sustituyentes que se muestran también pueden ubicarse en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los compuestos preferidos de fórmula (4) son:



5

Los compuestos preferidos de fórmula (5) son:



Los tintes de la fórmula (1) pueden ser aislados desde el medio de reacción por los procesos convencionales, por ejemplo, mediante salificación con una sal de metal alcalino, filtrado y secado, si es apropiado bajo presión reducida y a temperatura elevada. Dependiendo de las condiciones de reacción y/o condiciones de aislamiento, los tintes de la fórmula (1) pueden obtenerse como ácido libre, como sal o como sal mezclada que contiene por ejemplo uno o más cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, por ejemplo, el ion de sodio, o un ion de amonio o catión de alquil amonio, por ejemplo, cationes de mono-, di- o tri-metilo, o cationes de etil amonio o un catión de alcohol amonio, por ejemplo cationes de mono-, di- o tri-etanol amonio. Los tintes se pueden convertir desde el ácido libre en una sal o en una mezcla de sales o viceversa o de una forma de sal a otra por técnicas convencionales. Si se desea, los tintes se pueden purificar más por diafiltración, en donde sales no deseadas y subproductos de síntesis

se separan del tinte aniónico crudo. La eliminación de sales no deseadas y subproductos de síntesis y una eliminación parcial del agua de la solución de tinte crudo pueden realizarse por medio de una membrana semipermeable mediante la aplicación de una presión por medio de lo que se obtiene el tinte, sin las sales no deseadas y subproductos de síntesis, como una solución y si se desea como un material sólido de una manera convencional. Tales procedimientos pertenecen al estado de la técnica y se describen por ejemplo en el documento de patente internacional WO-A 2007/057370.

Los compuestos de fórmula (1) pueden ser utilizados en forma de una formulación líquida, preferiblemente una formulación líquida acuosa, una torta de prensa húmeda, o en forma seca. En los dos últimos casos, cuando se prepara una solución se agrega alquilamina preferentemente.

Según una realización más preferida de la invención, el compuesto de fórmula (1) está presente o se utiliza en forma de una formulación líquida acuosa que comprende al menos una alquilamina cuyos uno, dos o tres radicales alquilo pueden cada uno ser sustituidos con uno o dos grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en una función de éter, la alquilamina está presente en una cantidad de 0,5-15% en peso basado en el peso total de la formulación líquida. Se da preferencia a alquilaminas cuyos dos o tres radicales alquilo pueden cada uno ser sustituidos con uno o dos grupos hidroxilo y/o interrumpidos por uno o dos átomos de oxígeno en una función de éter. La preferencia particular se da a mono-, di- y tri-alcanolaminas. Las alquilaminas preferidas son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, monometiletanolamina, 2-(2-aminoeto)etanol, aminoetiletanolamina. Particular preferencia se da a etanolamina, especialmente dietanolamina y trietanolamina y trietanolamina propoxilada o etoxilada.

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, metil etil cetona o 2-metil-2-hidroxipentan-4-ona; mono-, oligo-, o poli-alquilenglicoles 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 el éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol (butildiglicol) o éter monometílico de trietilenglicol o éter monoetilico de trietilenglicol; ésteres de alquilo C₁- C₄ de alcoholes polihídricos, γ-butirolactona o dimetilsulfóxido. Aditivos adecuados de solubilización son además las 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 ácidos poliacrílicos, derivados del ácido poliacrílico, acetatos de polivinilos, alcoholes de polivinilos, polivinilpirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los respectivos monómeros. Además, es posible utilizar oligómeros de óxido de etileno u óxido de propileno o derivados de estos oligómeros.

Los tintes de la fórmula (1) y sus sales son particularmente convenientes para teñir o imprimir material orgánico, material fibroso o material que contiene fibras, en particular materiales que contengan materiales lignocelulósicos, y/o celulosa, preferiblemente materiales que consisten en celulosa natural o sintética, materiales lignocelulósicos o sustratos como papel o tablero. El material puede ser de origen de madera y/o paja, producido mecánicamente y/o químicamente, en particular por cualquier técnica conveniente para reducir a pulpa o refinar empleada normalmente en la fabricación de papel, por ejemplo, por reducción a pulpa termomecánicamente (TMP), por reducción a pulpa quimiomecánicamente (CMP) por reducción a pulpa quimiotermomecánicamente (CTMP), por reducción a pulpa por trituración de la madera (GW), por reducción a pulpa con sulfato alcalino (kraft), por reducción a pulpa con sulfito ácido y/o por reducción a pulpa semiquímicamente. El material también puede contener o consistir en fibra reciclada o pulpa, especialmente hecha de papel de deshecho. Los materiales lignocelulósicos pueden ser fibrosos o no fibrosos. El material fibroso es preferiblemente de origen de madera y/o paja producido mecánicamente y/o químicamente, por ejemplo, por reducción a pulpa termomecánicamente (TMP), por reducción a pulpa quimiomecánicamente (CMP) por reducción a pulpa quimiotermomecánicamente (CTMP), por reducción a pulpa por trituración de la madera (GW), por reducción a pulpa con sulfato alcalino (kraft), por reducción a pulpa con sulfito ácido y/o por reducción a pulpa semiquímicamente. El material fibroso o pulpa puede también contener o consistir en fibra o pulpa reciclada, especialmente hecha de papel de deshecho. La pulpa utilizada puede contener, además de los materiales fibrosos, por ejemplo, rellenos y/o productos químicos auxiliares, antes o después de teñir la pulpa. En una realización más preferida, el material es papel o tablero. Los tonos obtenidos pueden ser de naranja a marrónáceo o de rojo a marrónáceo. Además, los tintes de la fórmula (1) y sus sales son convenientes para la producción de tintas de impresión, especialmente tintas de inyección de tinta y para el uso de estas tintas para materiales de impresión, en particular materiales orgánicos o fibrosos, por ejemplo, materiales de celulosa natural o sintética o de sustratos como papel o tablero. Preferiblemente, los tintes de la fórmula (1) y sus sales se utilizan para teñir papel en tonalidades de naranja a marrónáceo, en particular en tonos marrónáceos.

La invención también se refiere a un proceso para teñir o imprimir un material orgánico, y un material fibroso o que contiene fibras, 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 dicho compuesto está contenido en una formulación líquida, una torta de prensa húmeda, o en forma seca, como se ha descrito anteriormente. 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 que los descritos anteriormente con respecto a la utilización del tinte de

fórmula (1). El material puede ser de origen de madera y/o de paja, producido mecánicamente y/o químicamente, en particular por cualquier técnica de fabricación de pasta o de refinado adecuada empleada normalmente en la fabricación de papel, por ejemplo, mediante la reducción a pulpa termomecánicamente (TMP), reducción a pulpa quimiomecánicamente (CMP), reducción a pulpa quimiotermomecánicamente (CTMP), reducción a pulpa por trituración de madera (GW), reducción a pulpa con sulfato alcalino (kraft), reducción a pulpa con sulfito ácido y/o reducción a pulpa semiquímicamente. El material fibroso o la pulpa también puede contener o consistir de fibra o pulpa reciclada, especialmente hecha de papel de desecho. La pulpa usada puede contener, además del material fibroso, por ejemplo, rellenos y/o productos químicos auxiliares, antes o después de la coloración de la pulpa. El teñido de papel puede ser llevado a cabo en la pulpa.

- 10 La invención también se refiere a un procedimiento para teñir papel o tablero, en donde una pulpa o una hoja de papel o red se ponen en contacto con una preparación o formulación acuosa como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, la hoja de papel o red se pone en contacto con la preparación acuosa en una prensa de tamaño, o en una aplicación de recubrimiento, preferiblemente en un color de recubrimiento.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

15 Ejemplos

Los ejemplos demuestran la síntesis de tintes de fórmula (1) y de tintes comparativos y su uso en una preparación acuosa de papel teñido. La solidez a la luz del papel obtenido se determinó según el método de prueba que se describe a continuación. En caso de que los productos fueran salificados en los ejemplos, el término x% b.v. significa x% del volumen de mezcla de reacción en gramos de sal.

20 Proceso de teñido:

Se mezclaron 7 partes en peso de celulosa de sulfito blanqueada químicamente de madera de pino y 3 partes en peso de celulosa de sulfito blanqueada químicamente de madera de chopo con agua en un mezclador. Se añadió 1 parte en peso de la preparación de tinte líquido a este material. Se hizo papel de esto después de un tiempo de mezcla de 20 minutos.

25 Prueba de solidez a la luz según EN ISO 105-B02:

Prueba de color - Parte B02: solidez del color a la luz artificial: se utilizó la prueba de la lámpara de arco decolorado de xenón (ISO 105B02:1994, incluyendo la enmienda 1: 1998), que es comúnmente utilizada por aquellos expertos en la técnica. La solidez a la luz se define por el grado de descomposición del teñido o impresiones en el papel por la luz del sol o luz artificial. En la presente prueba, el papel teñido e irradiado por la lámpara de decoloración de arco de xenón se midió contra el estándar de la escala de lana azul que va desde 1 (la más baja resistencia a la luz) a 8 (la mayor resistencia a la luz). La escala de lana azul consta de 8 diferentes colorantes azules de lana con gradualmente mayor solidez a la luz de 1 a 8. Después de la irradiación de las muestras de papel teñido por la lámpara de decoloración de arco de xenón en un weather-Ometer (un dispositivo que simula la lluvia y el sol) se evaluó la solidez a la luz en comparación con la escala de lana azul.

35 Ejemplo comparativo 1

Preparación de Direct Brown 44 según el documento de patente internacional WO-A 2007/057370

Etapas 1:

- 40 Se añadieron 28,12 g de m-fenilendiamina y 8,76 g de 20% en peso de ácido clorhídrico a 344 ml de agua. Se añadió hielo en una cantidad de 338 g. Entonces, se introdujeron 15,04 g de nitrito de sodio, seguido por la adición gota a gota de 78,86 g de 20% en peso de ácido clorhídrico en 50 minutos a $< 3^{\circ}$ C. Después de 10 minutos se añadieron 1,73 g de m-fenilendiamina más y se ajustó el pH a 3 con 13 g de solución de hidróxido de sodio acuosa (25% en peso). Esto fue seguido de agitación a 3° C durante 1 hora.

Etapas 2:

- 45 Se añadieron a una solución de 34,6 g de ácido sulfanílico en 273,46 g de agua y 32,4 g de solución de hidróxido de sodio acuoso (25% en peso), 279 g de hielo y 68,9 g de nitrito de sodio. La mezcla fue mezclada con 82,76 g de ácido clorhídrico (20% en peso) a de $0-5^{\circ}$ C y posteriormente se agitó durante 30 minutos. El producto obtenido fue combinado con el producto de la etapa 1 a 20° C durante 90 minutos. Todo el tiempo, el pH se mantuvo a pH 5 con solución de hidróxido de sodio acuoso (25% en peso). Después de 3 horas a 20° C se ajustó el pH de la mezcla obtenida a 7,5 y luego se calentó a $55-60^{\circ}$ C. Se utilizó ácido clorhídrico (20% en peso) para ajustar el pH a 1, y los sólidos se filtraron con succión y se lavaron con agua para obtener unos 300 g de una torta de prensa húmeda de Direct Brown 44 cuyo contenido de sólidos fue de 22% en peso (contenido de sodio: $< 0,5\%$ en peso del material seco).

Producción de una formulación líquida de Direct Brown 44:

Se disolvieron 80,33 g de la torta de prensa húmeda (correspondiente a 20,0 g de peso seco) en 5,25 g de dietanolamina, 3,44 g de solución acuosa de hidróxido de amonio (25% NH_3), 5 g de polietilenglicol (peso molecular: promedio 200) y agua para formar 100 g de tinte líquido.

- 5 Se hizo el papel mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. Se midió la solidez a la luz según norma EN ISO 105-B02 con el resultado de: 1, es decir, la solidez a la luz más baja.

Ejemplo comparativo 2

Preparación de Direct Yellow 11 según el documento de patente internacional WO-A 2007/057370

- 10 Se añadieron 1,10 kg de ácido 5-nitro-o-toluenosulfónico (83% en peso, 33,5 moles) a 1,5 l de agua. Se añadió entonces continuamente en pequeñas cantidades un total de 278 g de hidróxido de litio sólido (56% puro en peso). Se añadieron 67 g de dietanolamina y la mezcla se agitó a 50-60° C durante 20 horas y luego a 58° C durante 5 horas. Después de eso, se añadieron 1,7 litros de agua y se ajustó el pH a 9,0 con ácido acético glacial. El tinte fue disuelto con 1,85 kg de urea y ajustado a la fuerza del color final, en comparación con una muestra estándar definida previamente, con agua. El producto se obtuvo en una cantidad de 7,26 kg y tenía un contenido en colorante de aproximadamente 12% en peso.

Se mezclaron el Direct Brown 44 (D.Br. 44) y el Direct Yellow 11 (D.Y. 11) según el documento de patente internacional WO-A 2007/057370 dando por resultado la siguiente composición:

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

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

- 20 3,13% dietanolamina

0,43% NH_3

2,50% polietilenglicol 200 y

agua,

para formar 100 g de tinte líquido.

- 25 Se hizo el papel mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. Se midió la solidez a la luz según EN ISO 105-B02 con el resultado de: 1, es decir, la resistencia a la luz más baja.

Ejemplo de referencia 1

Etapas 1

- 30 Se mezclaron en un vaso de precipitados de 2 l con agitador, 1000 ml de agua destilada y 71,88 g (289,86 mmoles) de ácido 5-amino-4-metoxi-2-nitrobencenosulfónico (calculado como ácido libre) a 50° C dando como resultado un pH = 7,1. Se añadieron a esta solución, 44 ml (318,84 mmoles) de solución de nitrito de sodio (500 g/l). Esta solución entonces fue goteada durante 20 minutos a 100 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 100 ml de agua destilada y 150 g de hielo a -10° C. Durante la adición, se controló la temperatura a 20-25° C. Se agitó la suspensión de la sal de diazonio durante 2 horas a 20-25° C. Se destruyó el exceso de nitrito con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvieron 1630 g de suspensión de sal de diazonio.

Acoplamiento:

- 40 Se añadió a un vaso de precipitados de 2 l que contenía 14,3 g (152,2 mmoles) de fenol en 250 ml de agua destilada a temperatura ambiente, ajustado con carbonato de sodio a pH 7,5-8,0, 815 g de la suspensión de sal de diazonio de la etapa 1 en el intervalo de 20 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 140 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, pH 7,5.

Reducción con azúcar:

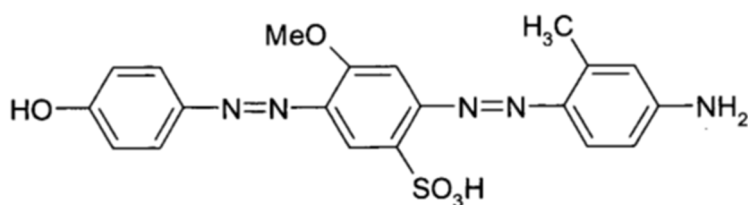
- 45 Se añadió a 1515 g de suspensión (del paso de acoplamiento) a 50° C, mezclada con 46 ml de sosa cáustica (400 g/l) para obtener un pH de 11,3-11,5, una solución de 40,8 g (205,79 mmoles) de dextrosa en 200 ml de agua destilada en el intervalo de 10 minutos. Durante la adición se aumentó la temperatura a 65° C. Después de la adición de la solución el pH disminuyó a <10 y se ajustó de nuevo a 11,3 con 25 ml de sosa cáustica (400 g/l). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a 68-70° C y se añadió 155 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), y 300 g de NaCl (sólido). El producto se aisló por filtración para dar 113,7 g de torta de prensa (145 mmoles de producto de la etapa 1).

Etapa 2

- En un vaso de precipitados de 1 l con agitador, se mezclaron 250 ml de agua destilada y 22,7 g (29 mmoles) del producto de torta de prensa de la etapa 1 a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (1,4 g) a pH = 7,5-8,0. A esta solución se añadió 25 ml (36,23 mmoles) de solución de nitrito de sodio (100 g/l). Esta solución entonces fue goteada en el intervalo de 20 minutos a 20 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 25 ml de agua destilada y 50 g de hielo a -10° C. Durante la adición se controló la temperatura a 10° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 10° C. El exceso de nitrito fue destruido con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 472 g de suspensión de la sal de diazonio.

Acoplamiento:

- Se añadió en un vaso de precipitados de 1 l que contenía 1,9 g (17,39 mmoles) de m-toluidina, 236 g de la suspensión de la sal de diazonio de la etapa 2 en el intervalo de 10 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 48 ml de solución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, pH 8. Se salificó 500 ml de solución utilizando 100 g de cloruro de sodio (20% b.v.). El producto se aisló por filtración para dar 6,7 g de torta de prensa (14,5 mmoles del producto de la etapa 2). La torta de prensa húmeda se secó al vacío a 60° C para dar 4,5 g del producto de fórmula



El papel se hizo mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. La solidez a la luz fue medida por EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo 2

Etapa 1

- En un vaso de precipitados de 2 l con agitador, se mezclaron 1000 ml de agua destilada y 71,88 g (289,86 mmoles) de ácido 5-amino-4-metoxi-2-nitrobencenosulfónico (calculado como ácido libre) a 50° C dando como resultado un pH = 7,1. A esta solución, se añadió 44 ml (318,84 mmoles) de solución de nitrito de sodio (500 g/l). Esta solución entonces fue goteada en un intervalo de 20 minutos a 100 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 100 ml de agua destilada y 150 g de hielo a -10° C. Durante la adición la temperatura fue controlada a 20-25° C. La suspensión de sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 20-25° C. El exceso de nitrito fue destruido con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 1630 g de suspensión de sal de diazonio.

Acoplamiento

- Se añadió en un vaso de precipitados de 2 l que contenía 14,3 g (152,2 mmoles) de fenol en 250 ml de agua destilada a temperatura ambiente, ajustada con carbonato de sodio a pH 7,5-8,0, 815 g de la suspensión de la sal de diazonio de la etapa 1 en un intervalo de 20 minutos a un pH constante de 7,5, controlado por 140 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, pH 7,5.

Reducción con azúcar:

- Se añadió a 1515 g de suspensión (de la etapa de acoplamiento) a 50° C, mezclada con 46 ml de sosa cáustica (400 g/l) a pH de 11,3-11,5, una solución de 40,8 g (205,79 mmoles) de dextrosa en 200 ml de agua destilada en un intervalo de 10 minutos. Durante la adición, la temperatura aumentó a 65° C. Después de la adición de la solución el pH había disminuido a <10 y se ajustó otra vez a 11,3 con 25 ml de sosa cáustica (400 g/l). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a 68-70° C y se añadió 155 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), y 300 g de NaCl (sólido). El producto se aisló por filtración para dar 113,7 g de torta de prensa (145 mmoles de producto de la etapa 1).

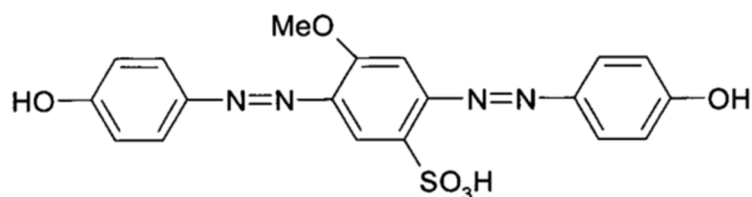
Etapa 2

- Se mezclaron en un vaso de precipitados de 1 l con agitador, 250 ml de agua destilada y 22,7 g (29 mmoles) del producto de la etapa 1 de torta de prensa a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (1,4 g) a pH = 7,5-8,0. A esta solución se añadió 25 ml (36,23 mmoles) de solución de nitrito de sodio (100 g/l). Esta solución entonces fue goteada en un intervalo de 20 minutos a 20 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 25 ml de agua destilada y 50 g de hielo a -10° C. Durante la adición se controló la temperatura a 10° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó

durante 2 horas a 10° C. El exceso de nitrito fue destruido con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 472 g de suspensión de sal de diazonio.

Acoplamiento:

- 5 A un vaso de precipitados de 1 l que contenía 1,64 g (17,39 mmoles) de fenol en 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente, ajustada con carbonato de sodio a pH 7,5-8,0, se añadió 236 g de la suspensión de la sal de diazonio de la etapa 2 en un intervalo de 10 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 45 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, pH 7,8. Se salificó 450 ml de la solución utilizando 67,5 g de cloruro de sodio (15% b.v.). El producto se aisló por filtración para dar 4,2 g de torta de prensa (14,5 mmoles de producto de la etapa 2). La torta de prensa húmeda se secó al vacío a 60° C para producir 2,9 g de producto de fórmula
- 10



El papel se hizo mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. La solidez a la luz fue medida según EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo 3

15 Etapa 1

- Se mezclaron en un vaso de precipitados de 2 l con agitador, 1000 ml de agua destilada y 71,88 g (289,86 mmoles) del ácido 5-amino-4-metoxi-2-nitrobenzenosulfónico (calculado como ácido libre) a 50° C dando como resultado un pH = 7,1. A esta solución, se añadió 44 ml (318,84 mmoles) de solución de nitrito de sodio (500 g/l). Esta solución entonces fue goteada en un intervalo de 20 minutos a 100 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 100 ml de agua destilada y 150 g de hielo a -10° C. Durante la adición la temperatura fue controlada a 20-25° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 20-25° C. El exceso de nitrito se destruyó por la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 1630 g de suspensión de sal de diazonio.
- 20

Acoplamiento:

- 25 Se añadió a un vaso de precipitados de 2 l que contenía 14,3 g (152,2 mmoles) de fenol en 250 ml de agua destilada a temperatura ambiente, ajustada con carbonato de sodio a pH 7,5-8,0, 815 g de suspensión de sal de diazonio de la etapa 1 en un intervalo de 20 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 140 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, pH 7,5.

Reducción con azúcar:

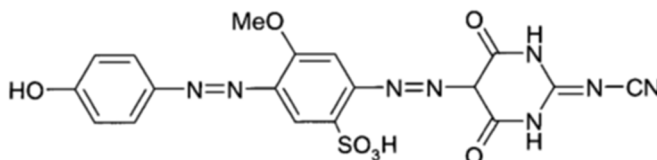
- 30 Se añadió a 1515 g de suspensión (de la etapa de acoplamiento) a 50° C, mezclada con 46 ml de sosa cáustica (400 g/l) a un pH de 11,3-11,5, una solución de 40,8 g (205,79 mmoles) de dextrosa en 200 ml de agua destilada en un intervalo de 10 minutos. Durante la adición, la temperatura aumentó a 65° C. Después de la adición de la solución el pH había disminuido a <10 y se ajustó otra vez a 11,3 con 25 ml de sosa cáustica (400 g/l). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a 68-70° C y se añadió 155 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), y 300 g de NaCl (sólido). El producto se aisló por filtración para dar 113,7 g de torta de prensa (145 mmoles de producto de la etapa 1).

35 Etapa 2

- Se mezclaron en un vaso de precipitados de 1 l con agitador, 375 ml de agua destilada y 34,1 g (43,48 mmoles) del producto de torta de prensa de la etapa 1 a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (2,3 g) dando lugar a un pH = 8,6. Se añadió a esta solución 25 ml (36,23 mmoles) de solución de nitrito de sodio (100 g/l). Esta solución entonces fue goteada en un intervalo de 20 minutos a 30 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 50 ml de agua destilada y 50 g de hielo a -10° C. Durante la adición la temperatura fue controlada a 10-15° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 10-15° C. El exceso de nitrito fue destruido con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 618,8 g de suspensión de sal de diazonio.
- 40

Acoplamiento:

Se añadió en un vaso de precipitados de 1 l que contenía 2,4 g (15,94 mmoles) de ácido cianoimino barbitúrico, disuelto en una solución de carbonato de sodio en 150 ml de agua destilada a un pH de 7,5, 206,3 g de suspensión de sal de diazonio de la etapa 2 en un intervalo de 5 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 60 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, pH 8,6. El producto se aisló por filtración para dar 23,6 g de torta de prensa (14,5 mmoles del producto de la etapa 2). La torta de prensa húmeda se secó al vacío a 60° C para producir 5,6 g del producto de fórmula



Se hizo el papel mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. La solidez a la luz fue medida según EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo 4

Etapa 1

Se mezclaron en un vaso de precipitados de 2 l con agitador, 1000 ml de agua destilada y 71,88 g (289,86 mmoles) de ácido 5-amino-4-metoxi-2-nitrobencenosulfónico (calculado como ácido libre) a 50° C dando como resultado un pH = 7,1. A esta solución, se añadió 44 ml (318,84 mmoles) de solución de nitrito de sodio (500 g/l). Esta solución entonces fue goteada durante un intervalo de 20 minutos a 100 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 100 ml de agua destilada y 150 g de hielo a -10° C. Durante la adición la temperatura fue controlada a 20-25° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 20-25° C. El exceso de nitrito fue destruido con adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 1630 g de suspensión de sal de diazonio.

Acoplamiento:

Se añadió a un vaso de precipitados de 3 l que contenía 19,5 g (152,2 mmoles) de ácido barbitúrico en 700 ml de agua a temperatura ambiente, ajustada con 7,6 g de LiOH a pH 10,8, 815 g de suspensión de la sal de diazonio de la etapa 1 durante un intervalo de 15 minutos a un pH constante de 7,5, controlado con 112 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, a pH 7,8 dando 1,75 l de la suspensión de acoplamiento.

Reducción con azúcar:

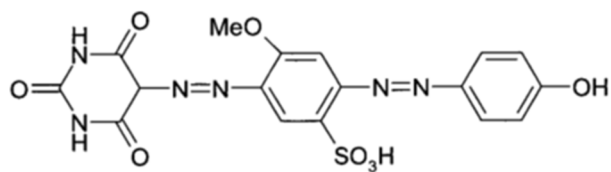
Se añadió a 1,75 l de suspensión a 50° C, mezclada con 76 ml de sosa cáustica (400 g/l) a pH 12, una solución de 40,8 g (205,79 mmoles) de glucosa en 150 ml de agua destilada durante un intervalo de 10 minutos. Durante la adición, la temperatura aumentó a 70° C. Después de la adición de la solución el pH había disminuido a 10. La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a 68-70° C y se añadió 65 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), y 200 g de NaCl (sólido). El producto se aisló por filtración para dar 93,1 g de torta de prensa (145 mmoles de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 1 l con agitador, se mezclaron 400 ml de agua destilada y 18,6 g (29 mmoles) de torta de prensa producto de la etapa 1 a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (1,7 g) dando lugar a un pH = 8,6. A esta solución se agregó 25 ml (36,23 mmoles) de solución de nitrito de sodio (100 g/l). Esta solución entonces fue goteada en un intervalo de 20 minutos a 25 ml de ácido clorhídrico (30% b.w.), 50 ml de agua destilada y 50 g de hielo a -5° C. Durante la adición la temperatura fue controlada a 15° C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 horas a 15° C. El exceso de nitrito fue destruido con la adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvo 634,6 g de suspensión de la sal de diazonio.

Acoplamiento:

Se añadió a un vaso de precipitados de 1 l que contenía 1,5 g (15,94 mmoles) de fenol, disuelto en 150 ml de agua destilada a pH 7,5, 317,3 g de suspensión de la sal de diazonio de la etapa 2 en un intervalo de 10 minutos a un pH de 7,5 constante, controlado con 50 ml de solución de carbonato de sodio (20% b.v.). El lote se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente, pH 8,4. El producto se aisló por filtración para dar 10,9 g de torta de prensa (14,5 mmoles del producto de la etapa 2). La torta de prensa húmeda se secó al vacío a 60° C para producir 3,4 g de producto de fórmula



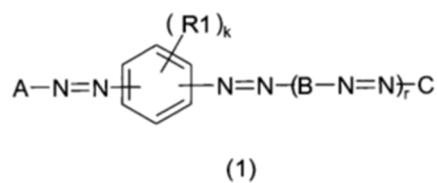
El papel se hizo mediante el proceso de teñido descrito anteriormente. La solidez a la luz fue medida según EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Todos los papeles obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos exhibieron tonos marronáceos.

- 5 Los ejemplos muestran que los tintes de la invención proporcionan papel con mayor solidez a la luz que el papel elaborado con mezclas de tintes conocidos.

REIVINDICACIONES

1. un compuesto de fórmula (1)



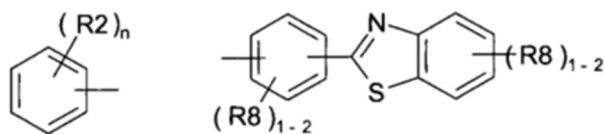
en donde

5 R1 representa grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxi o metoxi, en donde R1 se une al anillo aromático en cualquier posición;

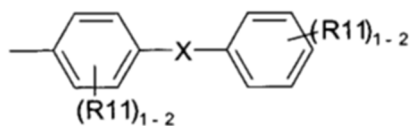
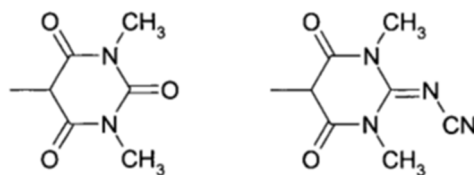
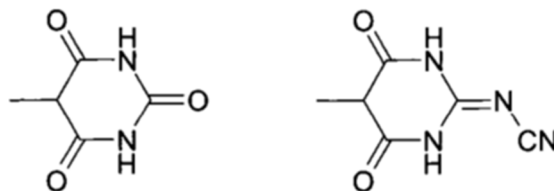
k es 2;

r es un número entero de 0 o 1;

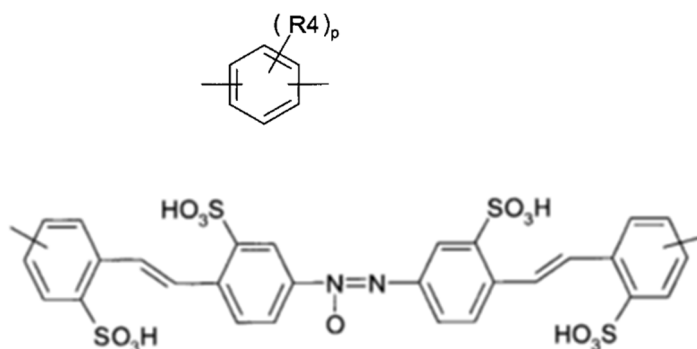
A, C representan, independientemente el uno del otro,



10



B representa



en donde

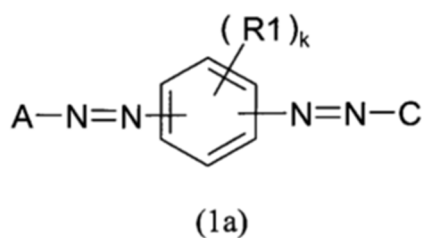
5 R2, R4, R8 y R11 independientemente uno del otro, representan grupos amino, sulfónico, carboxilo, hidroxi o metoxi; en donde R2, R4, R8 y R11 se unen al anillo aromático en cualquier posición;

y en donde

X representa O, S, NH, SO₂, CH=CH, NHCO, NH-CO-NH, N=N, N=N(O); y

n, p independientemente uno del otro, son un número entero de 1 a 3.

2. El compuesto de la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:



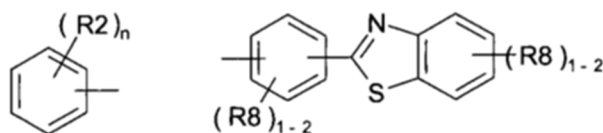
10

en donde

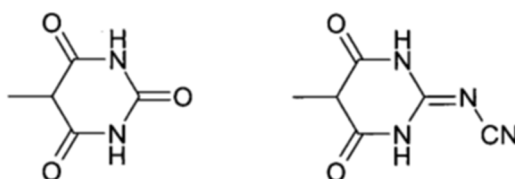
R1 representa grupos amino, sulfónico o hidroxi, en donde R1 se une al anillo aromático en cualquier posición;

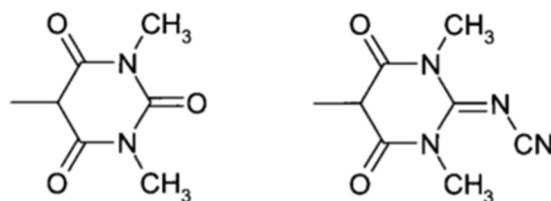
k es 2;

A, C representan, independientemente el uno del otro,



15

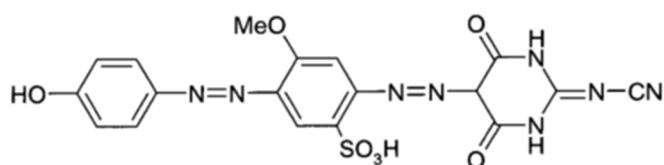




n es un número entero de 1 a 3;

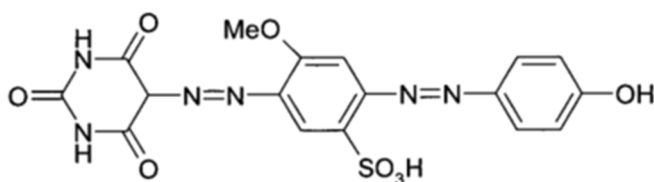
R2 y R8 se definen como se describió anteriormente.

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

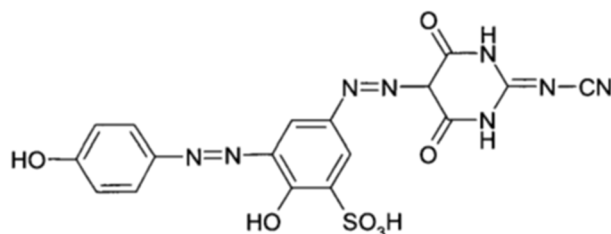


5

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

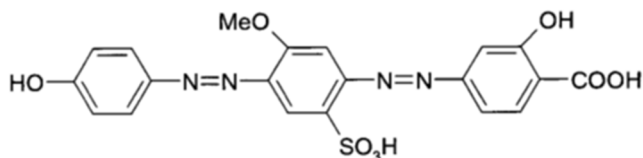


5. El compuesto de la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:



10

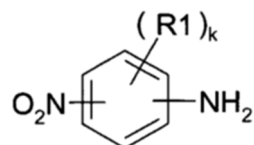
6. El compuesto de la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:



7. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el grupo sulfónico con el significado -SO₃M, M es un catión, preferiblemente M es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, o amonio mono-, di-, tri o tetra-sustituido, en particular M es mono-alquilo C₁₋₅, di-alquilo C₁₋₅, tri-alquilo C₁₋₅, tetra-alquilo C₁₋₅ amonio, mono-hidroxialquilo C₁₋₅, di-hidroxialquilo C₁₋₅, tri-hidroxialquilo C₁₋₅, tetra-hidroxialquilo C₁₋₅ amonio, o benciltri-alquilo C₁₋₅ amonio.

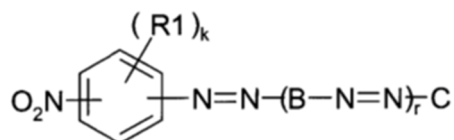
15

8. Un proceso para preparar un compuesto de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende diazotar un compuesto de fórmula (2)



(2)

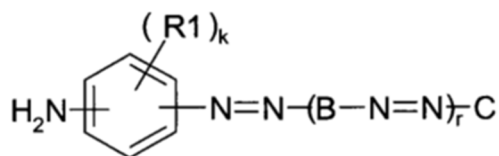
y acoplamiento del producto obtenido con un compuesto de estructura general B o C como se ha definido anteriormente, dependiendo del valor de r, opcionalmente diazotando de nuevo y acoplamiento a un compuesto de estructura general C,



(4)

5

Tratando el compuesto obtenido (4) con un agente reductor dando el compuesto (5)



(5)

y diazotando el compuesto (5) y acoplamiento a un compuesto de estructura general A para obtener el compuesto de fórmula (1).

- 10 9. El uso de un compuesto de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para teñir o imprimir materiales que contienen material de celulosa y/o material lignocelulósico, en donde el material usado es papel o tablero.
10. El uso según la reivindicación 9, en donde los materiales usados contienen celulosa.
11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde el material usado es un material que contiene fibras o un material fibroso.
- 15 12. Un proceso para teñir o imprimir materiales que contienen material de celulosa y/o material lignocelulósico, en donde el material se pone en contacto con un compuesto de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o se prepara según la reivindicación 8, y en donde el material usado es papel o tablero.