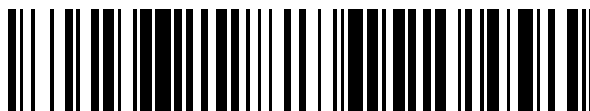


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 410**

51 Int. Cl.:

C09B 35/021 (2006.01)

C09B 35/025 (2006.01)

C09B 35/03 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

D06P 1/39 (2006.01)

D06P 3/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10193156 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2457956**

54 Título: **Colorantes azoicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DR. 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 2 704 410 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).

DESCRIPCION

Colorantes azoicos

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

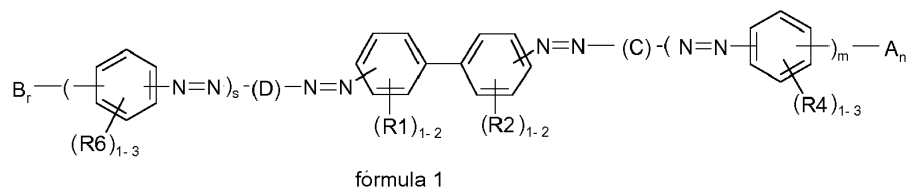
5 Con el fin de producir papeles con tonos pardos, se sabe teñir papel con mezclas de diferentes colorantes. Por ejemplo, el documento WO-A 2007/057370 está dirigido a formulaciones líquidas que contienen los colorantes directos C.I. Pardo directo 44 y Amarillo directo 11. El documento EP-A-1 258 562 se refiere a mezclas de colorantes que contienen dos colorantes aniónicos cada uno con un máximo de absorción definido y diferente. El documento
 10 WO-A 2004/048478 enseña la producción de una formulación líquida baja en sales de C.I. Pardo directo 44. El proceso de producción comprende la producción de vesuvina a partir de m-fenilendiamina y la conversión directa en C.I. Pardo directo 44. La vesuvina y sus compuestos de acoplamiento, como C.I. Pardo directo 44, son conocidos desde el inicio de la química de colorantes. Por ejemplo, el Índice de Color (C.I. por sus siglas en inglés) 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 resistencia a la luz de los papeles pardos producidos a
 15 menudo no es suficiente.

En las fábricas de papel o en la industria del procesado de papel, los papeles pardos a menudo se almacenan sin ser protegidos de la influencia de la luz o del clima, lo que da como resultado un cambio en el color o el tono del color. Por ello, es necesario mejorar la resistencia a la luz de los papeles pardos.

20 El documento EP 0 217 060 A1 describe colorantes hexakis-azoicos que tienen tres grupos azo en el grupo naftaleno.

Sorprendentemente, se ha descubierto que este problema puede resolverse con colorantes azoicos que contengan al menos dos grupos azo que estén unidos por un grupo bifenilo y que estén unidos a los anillos de benceno o de naftaleno del otro lado. Estos colorantes azoicos son solubles en agua y permiten la producción de materiales, en particular materiales orgánicos o que contienen fibras, p.ej. papel o cartón, con tonos pardos y con una alta
 25 resistencia a la luz. En particular, es sorprendente que el tono pardo podría obtenerse con el uso de un único colorante, en contraste con la técnica anterior, que usa habitualmente mezclas de colorantes para este propósito.

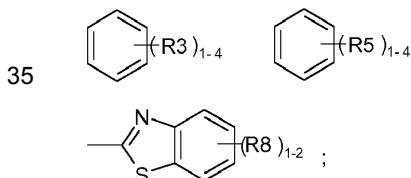
De este modo, la presente invención proporciona compuestos de fórmula general (1)



donde

30 R1, R2 independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno, donde los sustituyentes son grupos amino, hidroxilo, sulfónico o carboxílico, y R1 y/o R2 son grupos sulfónicos;

C, D, independientemente uno de otro, representan

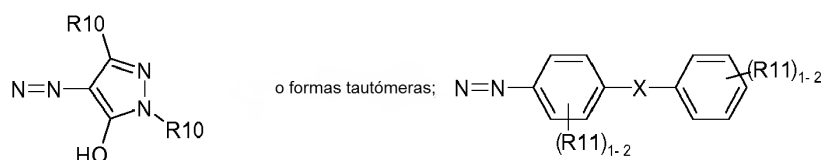
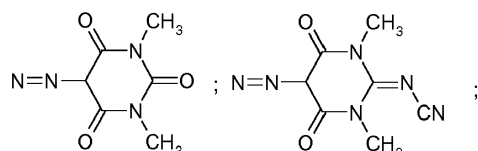
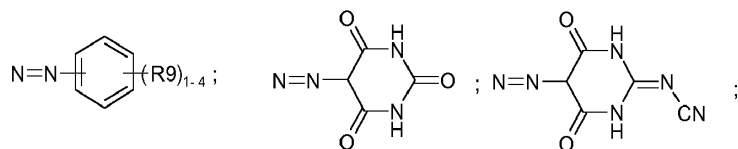
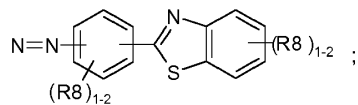


R3 y R5, independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, nitro, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno, R8 es tal como se define a continuación;

40 R4, R6, independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno;

m, n, r, s, independientemente unos de otros, son 1,

A, B independientemente uno de otro representan



5

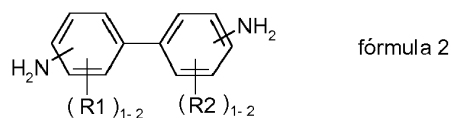
donde

R8 a R11 representan, independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, sulfónico, carboxilo, amino, nitro, hidroxilo, o halógeno, donde los sustituyentes son grupos amino, hidroxilo, sulfónico, o carboxílico; y

10 X representa O, S, NH, SO₂, CH=CH, NHCO, o NH-CO-NH.

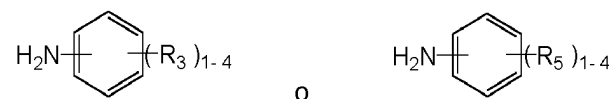
Sorprendentemente, se ha descubierto que compuestos de fórmula (1) son solubles en agua, y materiales teñidos con estos colorantes muestran una resistencia a la luz mejorada.

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



15

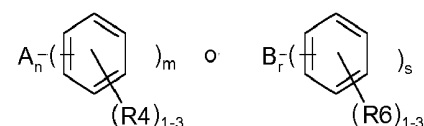
acoplar el producto obtenido con un compuesto de fórmula (3), o (3a),



fórmula 3

fórmula 3a

y diazotar de nuevo, y hacer reaccionar con un compuesto de fórmula (4), o (4a)



fórmula 4

fórmula 4a

20 con la condición de que m es 1 en la fórmula (4) y s es 1 en la fórmula (4a), 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 y/o poliamida, preferiblemente papel o cartón. Además, la invención se

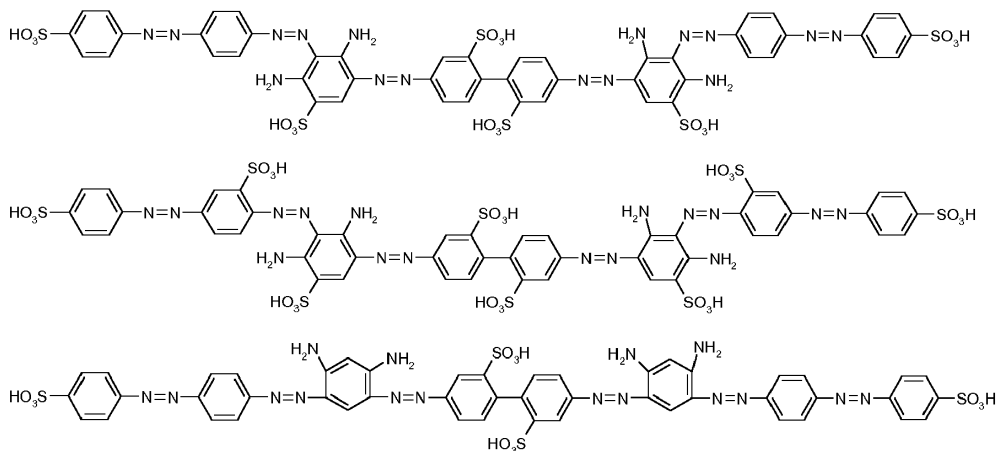
refiere a un procedimiento para teñir o imprimir materiales, en particular materiales que contienen celulosa y/o poliamida preferiblemente papel o cartón, y a materiales o papel obtenidos por tal procedimiento. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en la descripción en este texto y las reivindicaciones. En la presente invención, el término papel se usa para recubrir papel o cartón.

5 En la fórmula (1), cada uno de los sustituyentes R1 a R11 están, independientemente unos de otros, unidos a los correspondientes anillos aromáticos en cualquiera de sus posiciones. Esto incluye también que los sustituyentes C y D están unidos a los grupos azo en cualquier posición de sus anillos aromáticos. En el contexto de la invención, el grupo alquilo o alcoxi puede ser lineal o ramificado. Si el grupo alquilo, alcoxi, arilo o fenilo está sustituido, los posibles sustituyentes son grupos amino, hidroxilo, sulfónico o carboxílico, pudiendo estar unidos cada grupo en cualquier posición del grupo alquilo, alcoxi, arilo o fenilo. En la presente invención, alquilo y alcoxi significa C₁-C₄-alquilo y C₁-C₄-alcoxi, respectivamente.

15 En la presente invención, un grupo sulfónico significa el grupo -SO₃M, donde M es un catión. Preferiblemente M es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, o mono-, di-, tri- o tetra-sustituido, en particular M es mono-aquil-C₁₋₅-, di-aquil-C₁₋₅-, tri-aquil-C₁₋₅-, tetra-aquil-C₁₋₅-amonio, mono-hidroxaquil-C₁₋₅-, di-hidroxaquil-C₁₋₅-, tri-hidroxaquil-C₁₋₅-, tetra-hidroxaquil-C₁₋₅-amonio, o benciltri-hidroxaquil-C₁₋₅-amonio, o amonio basado en aminas derivadas de heterociclos saturados de cinco o seis miembros que contienen nitrógeno, 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 forma de ácidos libres o en forma de sales, preferiblemente sales alcalinas, alcalinotérreas, amonio, alquil-amonio, alcanol-amonio, en particular como sales alcanol-amonio. Las sales de amonio preferidas son tal como se han definido anteriormente.

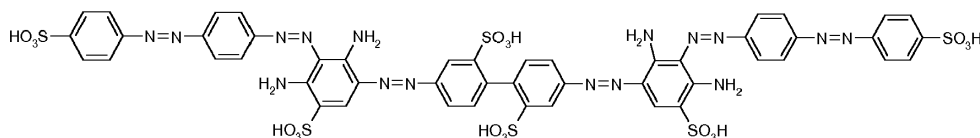
25 En una realización preferida, R1 y/o R2, en particular ambos R1 y R2, aparecen cada uno una vez en el resto bifenilo. En otra realización preferida, R1 y/o R2, en particular ambos R1 y R2, son grupos sulfónico, metoxi, o hidroxilo, en particular grupos sulfónico. R10 representa preferiblemente grupos hidrógeno, CH₃, COOH, COOalquilo, Cl, sulfónico (en particular SO₃H), arilo no sustituido, o arilo sustituido con grupos hidrógeno, CH₃, COOH, COOalquilo, Cl, sulfónico (en particular SO₃H). Los grupos preferidos para R1 a R9 y R11 son grupos amino, hidroxilo o sulfónico, en particular grupos amino o sulfónico, más preferiblemente grupos sulfónico.

Los compuestos preferidos de fórmula (1) son:



30

El compuesto más preferido de fórmula (1) es:



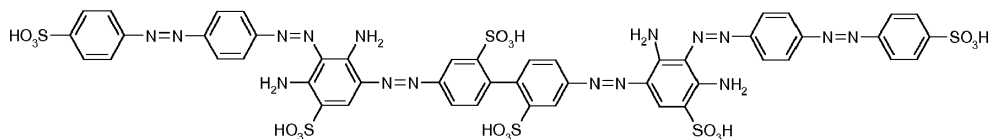
35

La invención proporciona también un procedimiento para preparar los compuestos de fórmula (1) usando procedimientos conocidos, como etapas de diazotación y acoplamiento. Generalmente, los compuestos pueden prepararse mediante tetra-azotación de una diamina aromática primaria de partida, p.ej. un compuesto diamino-bifenilo, y acoplar a otra amina aromática primaria, donde, dependiendo del compuesto de fórmula (1), también se pueden usar dos aminas primarias diferentes. Dependiendo del compuesto de fórmula (1) deseado, el producto de reacción obtenido es diazotado o tetra-azotado de nuevo y acoplado a una tercera amina aromática primaria, que a su vez puede ser diazotada y acoplada a un cuarto compuesto para dar el compuesto deseado. En las etapas de acoplamiento también se pueden usar dos aminas primarias diferentes. En el caso de compuestos no simétricos de fórmula (1), durante la preparación puede ser apropiado la protección de grupos amino para controlar las etapas de acoplamiento. Los compuestos de fórmula (1) pueden prepararse también empezando con compuestos azo y estos

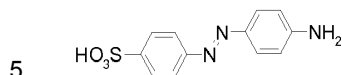
40

reaccionar con compuestos que contienen amino correspondientes para dar los colorantes deseados.

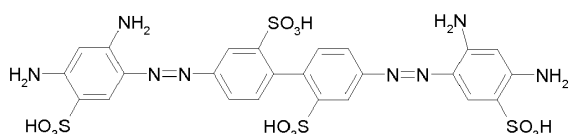
Como ejemplo, la síntesis del colorante preferido descrito anteriormente que tiene la fórmula



puede acometerse empezando con un compuesto azo apropiado, tal como un ácido amarillo que tiene la fórmula



que es diazotado y reacciona con un compuesto que contiene amino, tal como



para dar el colorante azo deseado.

10 Los colorantes azo y su producción usando las etapas de diazotación y acoplamiento son bien conocidos y familiares a los expertos en la técnica.

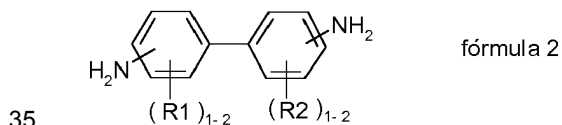
15 En una realización preferida adicional, en general se prepara primero una sal de diazonio seguido de una reacción de acoplamiento. En una realización adecuada, un compuesto amina se disuelve o se suspende en ácido hidroclicórico o sulfúrico acuoso, y se añade una disolución acuosa concentrada de nitrito de sodio. Se añade un exceso adicional 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 puede completarse después de mezclar los componentes.

20 Otro procedimiento adecuado empieza con la disolución del compuesto amina en agua o disolución alcalina débil, y adición de la cantidad calculada de la disolución de nitrito de sodio 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 matraz. También es posible añadir el ácido y la 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 puede ser posible incluso 0-40°C.

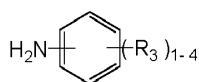
25 Más aún, es posible disolver compuestos de amina insolubles en agua en disolventes orgánicos, como etanol, acetona, piridina, ácido acético, o ácido fórmico. Después de la adición del ácido, la diazotación se lleva a cabo de una manera habitual por medio de una disolución de nitrito de sodio. En lugar de nitrito de sodio, también se pueden usar agentes de diazotación, como ácido nitrosil-sulfúrico, cloruro de nitrosilo, alquilnitrito o gases nitrosos. Además, es posible añadir emulsionantes, agentes dispersantes o tensioactivos durante la reacción.

30 El procedimiento de preparación no está limitado a los métodos descritos anteriormente, sino que pueden llevarse a cabo aplicando procedimientos conocidos en el estado de la técnica para procedimientos de diazotación y acoplamiento o como se conocen en la bibliografía (p.ej. Klaus Hunger (Editor), *Industrial Dyes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, páginas 19, 28).

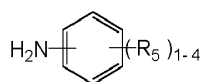
En un procedimiento preferido de la invención, los compuestos de fórmula (1), con ambos m y s siendo 1, se obtienen mediante el siguiente procedimiento. El procedimiento empieza con un compuesto amina de fórmula (2).



que es tetra-azotado, y acoplado con un compuesto amina de fórmula (3) o (3a)

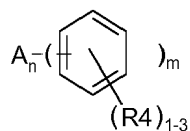


fórmula 3

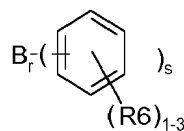


fórmula 3a

donde, como en la fórmula (1), los sustituyentes se localizan en cualquier posición posible del anillo aromático. Dependiendo del compuesto diana deseado, el producto obtenido es diazotado de nuevo y acoplado a un compuesto de fórmula (4) y/o (4a), con la condición de que m es 1 en la fórmula (4) y s es 1 en la fórmula (4a), para dar el compuesto de fórmula (1).



fórmula 4

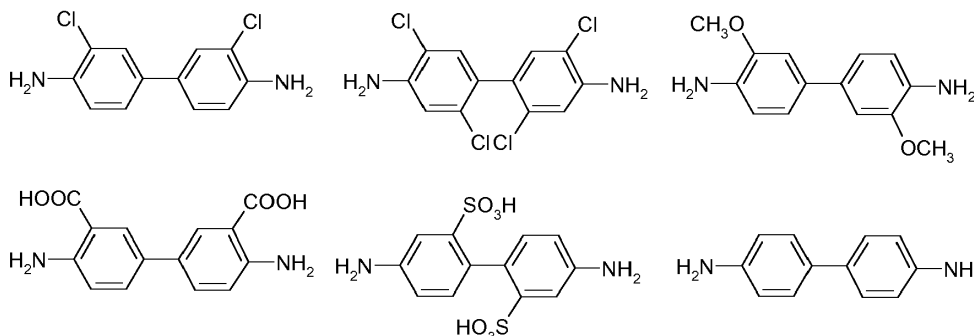


fórmula 4a

Además, es posible obtener los compuestos de la invención por diazotación de los compuestos de fórmula (3), o (3a), y posteriormente acoplar los correspondientes compuestos diazotados a compuestos de fórmula (2). Los compuestos resultantes se usan como componentes de acoplamiento para los compuestos diazotados de fórmula (4) y/o (4a). En este caso, es necesario que al menos R4 y R6 sean múltiples en el anillo aromático y al menos uno de los residuos R4 o R6 es un grupo amino.

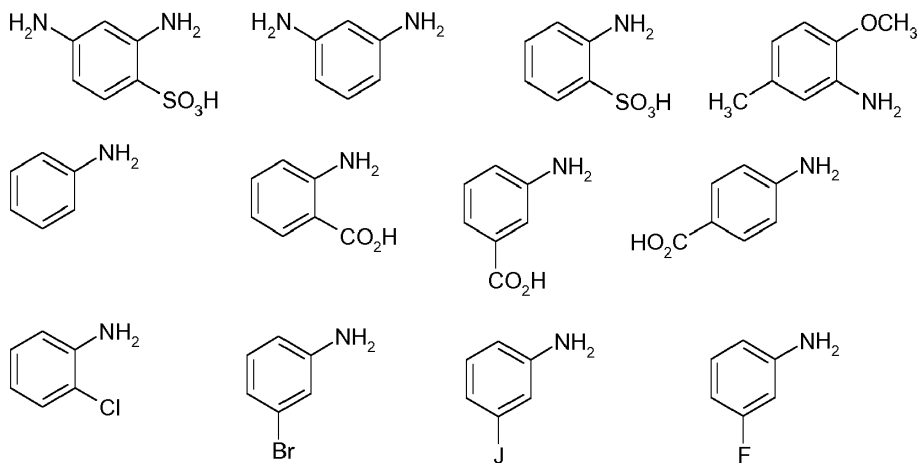
También es posible empezar con compuestos azo apropiados con grupos amino para dar los colorantes azo de la invención.

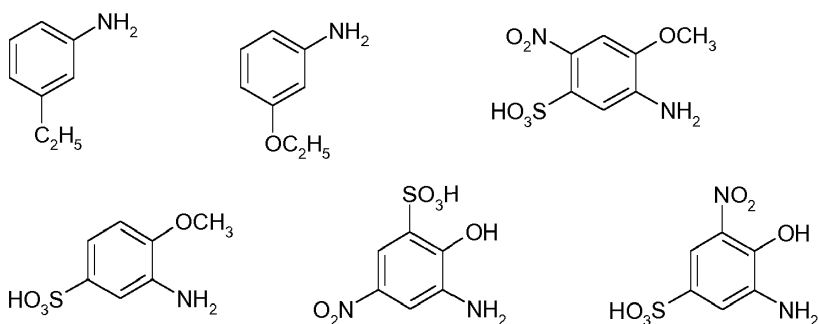
Los compuestos preferidos de fórmula (2) son:



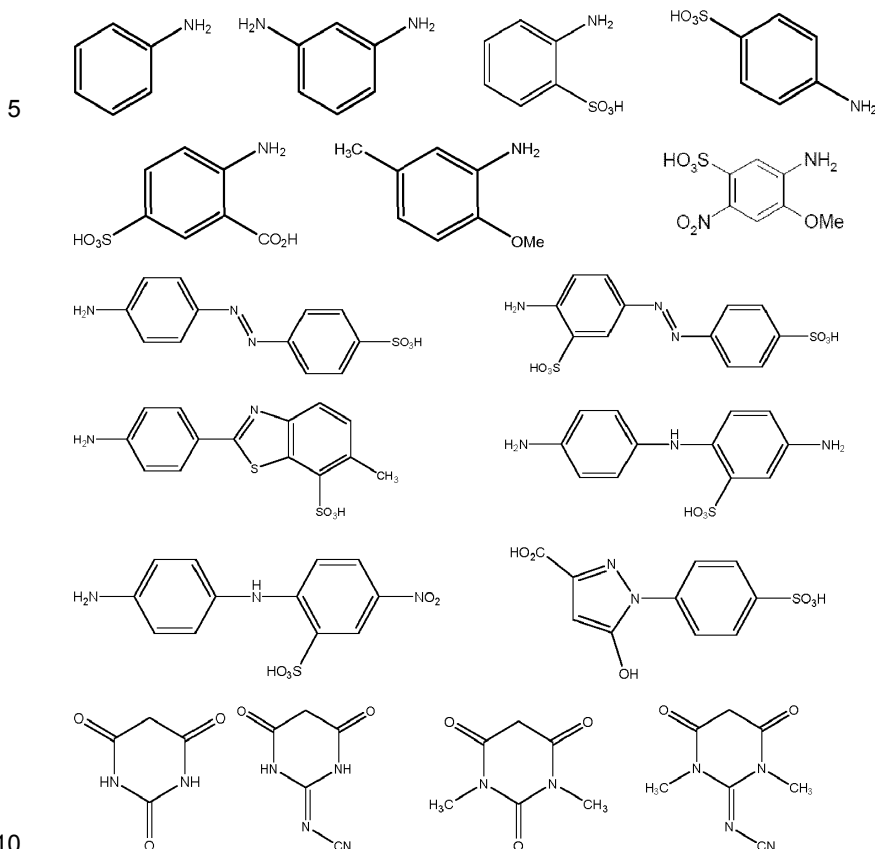
Los sustituyentes mostrados pueden localizarse también en otras posiciones de los anillos aromáticos.

Los compuestos preferidos de fórmula (3) o (3a) son:





Los compuestos preferidos de fórmula (4) o (4a) son:



Los colorantes de fórmula (1) pueden aislarse del medio de reacción mediante procedimientos convencionales, por ejemplo precipitación por salinización con una sal de metal alcalino, filtración y secado, si es apropiado bajo presión reducida y a temperatura elevada. Dependiendo de las condiciones de reacción y/o aislamiento, los colorantes de fórmula (1) pueden obtenerse como ácido libre, como sal o como sal mixta que contiene por ejemplo uno o más cationes seleccionados entre iones de metales alcalinos, por ejemplo ion sodio, o un ion amonio o catión de alquil-amonio, por ejemplo cationes mono-, di- o trimetil-, o etil-amonio, o un catión alcohol-amonio, por ejemplo cationes mono-, di, o tri-etanol-amonio. Los colorantes pueden convertirse a partir del ácido libre en una sal o en una sal mixta o vice versa o a partir de una forma de sal en otra mediante técnicas convencionales. Si se desea, los colorantes pueden purificarse adicionalmente por diafiltración, en la que las sales no deseadas y los subproductos de síntesis se separan de colorante aniónico bruto. La eliminación de sales no deseadas y subproductos de síntesis, y una eliminación parcial de agua a partir de la disolución del colorante bruto puede llevarse a cabo por medio de una membrana semipermeable aplicando una presión de modo que se obtiene el colorante, sin las sales y los subproductos de síntesis no deseados, como una disolución y si se desea como un material sólido en una manera convencional. Tales procedimientos están incluidos en el estado de la técnica y se describen por ejemplo en el documento WO-A 2007/057370.

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

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

Los aditivos adecuados en la formulación líquida pueden ser C₁-C₄-alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol or terc-butanol; carboxamidas, como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida; cetonas o cetoalcoholes, como acetona, metil-etil-cetona o 2-metil-2-hidroxipentan-4-ona; mono-, oligo- o polialquilen-glicoles o -tioglicoles que tienen unidades de alquileo C₂-C₆, 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, como glicerol o hexano-1,2,6-triol; éteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, como etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monobutil éter (butidiglicol) o trietilenglicol monometil éter o trietilenglicol monoetil éter; ésteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihídricos, γ -butirolactona o dimetilsulfóxido. Los aditivos solubilizantes adecuados son además lactamas, como ϵ -caprolactama, pirrolidin-2-ona o N-metilpirrolin-2-ona, ureas cíclicas, 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), polivinil-pirrolidonas, polisiloxanos o copolímeros de los respectivos monómeros. Adicionalmente es posible 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 teñir o imprimir materiales orgánicos, materiales fibrosos o que contienen fibras, en particular materiales que contienen material lignocelulósico, celulosa y/o poliamida, preferiblemente materiales que consisten en poliamidas naturales o sintéticas, celulosa, material lignocelulósico, o sustratos tipo lana, piel, textiles o papel o cartón. El material puede proceder de madera y/o paja, producidos mecánicamente y/o químicamente, en particular mediante cualquier técnica adecuada de fabricación de pasta o refinado empleada normalmente en la industria del 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 puede contener o consistir también en fibra o pasta reciclada, especialmente hecha de residuos de papel. La poliamida o material lignocelulósico puede estar en forma fibrosa o no fibrosa. El material fibroso procede preferiblemente de madera y/o paja, obtenido mecánicamente 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 puede contener o consistir también en fibra o pasta reciclada especialmente hecha de residuos de papel. 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 naranja a pardo, o rojizo a pardo. Adicionalmente, los colorantes de fórmula (1) y sus sales son adecuados para producir tintas para impresión, especialmente tintas para impresoras de chorro de tinta, y para usar estas tintas para imprimir materiales, en particular materiales orgánicos o fibrosos, por ejemplo materiales que consisten en poliamidas naturales o sintéticas, celulosa o sustratos como lana, piel, textiles, papel o cartón. Preferiblemente, los colorantes de fórmula (1) y sus sales se usan para teñir papel en tonos naranjas a pardos, en particular en tonos pardos.

La invención se refiere también a un procedimiento para teñir o imprimir materiales orgánicos, material fibroso o que contiene fibras, en particular materiales que contienen material lignocelulósico, celulosa y/o poliamida, preferiblemente material que contiene celulosa o lignocelulósicos, donde el material se pone en contacto con el compuesto de fórmula (1), donde este compuesto está contenido en una formulación líquida, una torta de filtro-prensa húmeda, o en forma seca, tal 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 se han descrito anteriormente con respecto al uso del colorante de fórmula (1). El material puede proceder madera y/o paja, producido mecánicamente y/o químicamente, en particular mediante cualquier técnica adecuada de fabricación de pasta o refinado empleada normalmente en la industria del 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 puede contener o consistir también en fibra o pasta reciclada especialmente hecha de residuos de papel. La poliamida o material lignocelulósico puede estar en forma fibrosa o no fibrosa. El material fibroso procede preferiblemente de madera y/o de paja, obtenido mecánicamente 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 puede contener o consistir también en fibra o pasta reciclada, especialmente hecha de residuos de papel. 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 puede llevarse a cabo en la pasta.

La invención se refiere también a un procedimiento para teñir papel o cartón, en el que una pasta o una hoja de papel o papel continuo se pone en contacto con una preparación o formulación acuosa tal como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, la hoja de papel o papel continuo se pone en contacto con una preparación acuosa en una prensa de tamaño, o en una aplicación para recubrimiento, preferiblemente en un color de recubrimiento.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

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

Procedimiento de teñido

Se batieron 7 partes en peso de celulosa al sulfito de madera de pino blanqueada químicamente y 3 partes en peso de celulosa al sulfito de madera de abedul blanqueada químicamente, en agua en un mezclador. Se añadió 1 parte en peso de la preparación líquida del colorante a este material. El papel se fabricó a partir de esto después de un tiempo de mezcla de 20 minutos.

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

Ensayo de resistencia del color – Parte B02: resistencia del color a la luz artificial: se usó el ensayo con lámpara de arco de xenón (ISO 105-B02:1994, que incluye la modificación 1:1998), que se usa comúnmente por el experto en la técnica. La resistencia a la luz se define como el grado de descomposición del teñido o impresiones en papel por la luz del sol o la luz artificial. En el presente ensayo, el papel que ha sido teñido e irradiado con la lámpara de arco de xenón se midió frente al escala de azules de lana de referencia que va del 1 (la resistencia a la luz más baja) hasta 8 (la resistencia a la luz más alta). La escala de azules de lana consiste en 8 colorantes azules diferentes sobre lana con un aumento gradual de la resistencia a la luz de 1 a 8. Después de la irradiación de las muestras de papel teñido con la lámpara de arco de xenón en una cámara climática (un equipo que simula lluvia y sol), se evaluó la resistencia 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. Luego, se introdujeron 15,04 g de nitrito de sodio, seguido de la adición gota a gota de 78,86 g de ácido clorhídrico al 20% en peso en 50 minutos a <3°C. Después de 10 minutos se añadió 1,73 g de m-fenilendiamina adicional y se ajustó el pH a 3 usando 13 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (25% en peso). Esto fue seguido de 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 una disolución acuosa de hidróxido de sodio (25% en peso) se añadieron 279 g de hielo y 68,9 g de nitrito de sodio. La mezcla se mezcló con 82,76 g de ácido clorhídrico (20% en peso) a 0-5°C y seguidamente se agitó durante 30 minutos. El producto obtenido se combinó con el producto de la etapa 1 a 20°C a lo largo de 90 minutos. Durante todo el tiempo, el pH se mantuvo a pH 5 usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio (25% en peso). Después de 3 horas a 20°C la mezcla obtenida se ajustó a pH 7,5 y luego se calentó a 55-60°C. Se usó 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 aproximadamente 300 g de una torta de filtro-prensa húmeda de Pardo directo 44 cuyo contenido en sólidos era del 22% en peso (contenido de sodio: < 0,5% en peso de material seco).

Producción de una formulación líquida de Pardo directo 44

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

El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 1, es decir resistencia a la luz más baja.

Ejemplo comparativo 2

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

Se añadió 1,10 kg de ácido 5-nitro-o-toluensulfónico (83% en peso, 33,5 moles) a 1,5 l de agua. Luego, se añadió un total de 278 g de hidróxido de litio sólido (56% de pureza 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 luego a 58°C durante 5 horas. Después, se añadió 1,7 litros de agua y se ajustó a un pH de 9,0 con ácido acético glacial. El colorante se disolvió con 1,85 kg de urea y se ajustó a una fuerza de color final, comparado con una muestra estándar definida previamente, con agua. El producto se obtuvo en una cantidad de 7,26 kg y tenía un contenido de colorante de aproximadamente 12% en peso.

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

15 9,4 % D.Br. 44 (seco)

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

3,13% de dietanolamina

0,43% de NH₃

2,50% de polietilenglicol 200 y

20 agua,

para formar 100 g de colorante líquido.

El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 1, es decir resistencia a la luz más baja.

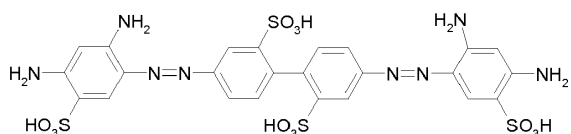
25 Ejemplo de referencia 1

Etapas 1

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH= 11,5. A esta disolución, se añadió 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). La disolución resultante se añadió gota a gota a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C durante 30 min. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

35 En un vaso de precipitados de 3L que contenía 35,4 g (188,2 mmoles) de ácido 2,4-diamino-1-bencenosulfónico en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 20 min. a un pH constante de 7,5, controlado mediante la adición de 240 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 2h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto (1900 mL) se precipitó por salinización usando 190 g de una disolución de cloruro de sodio (10% en volumen), usando ácido clorhídrico diluido el pH fue disminuyendo hasta 4 durante la agitación de 2h, y el producto se aisló por filtración para dar 441 g de una torta de filtro-prensa (86,95 mmoles de producto de la etapa 1). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 141,6 g de producto de fórmula



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

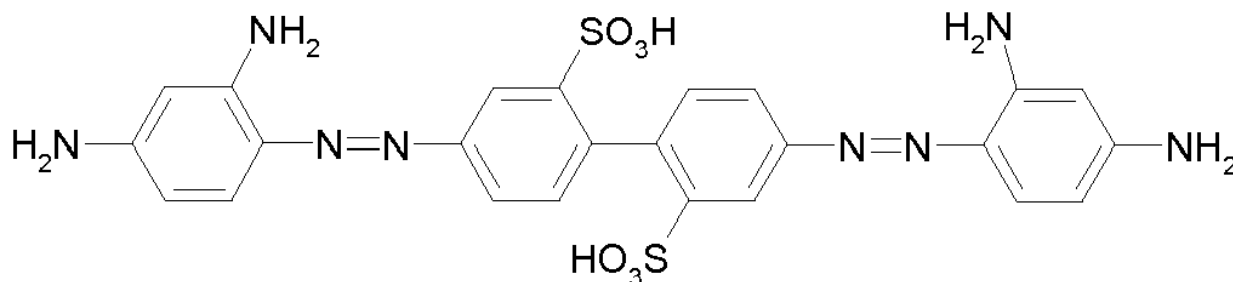
Ejemplo de referencia 2

Etapas 1

5 En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH=11,5. A esta disolución, se añadieron 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

15 En un vaso de precipitados de 3L que contenía 20,4 g (188,2 mmoles) de 1,3-diamino-benceno en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, pH 10,6, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 15 min. a un pH constante de 8,0, controlado mediante la adición de 80 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 3h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto se aisló por filtración para dar 164 g de una torta de filtro-prensa (86,95 mmoles de producto de la etapa 1). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 71,1 g de producto de fórmula



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

20 La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo de referencia 3

Etapas 1

25 En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH=11,5. A esta disolución, se añadieron 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de sal de diazonio (de la etapa 1) se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

30 Acoplamiento:

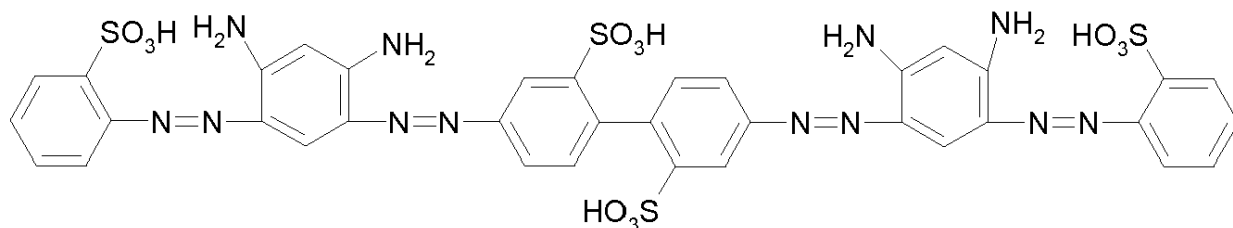
35 En un vaso de precipitados de 3L que contenía 20,4 g (188,2 mmoles) de 1,3-diamino-benceno en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, pH 10,6, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 15 min. a un pH constante de 8,0, controlado mediante la adición de 80 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 3h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto se aisló por filtración para dar 164 g de una torta de filtro-prensa (86,95 mmoles).

Etapas 2

40 En un vaso de precipitados de 5L con agitador, se mezclaron 1000 mL de agua destilada y 60,2 g (347,8 mmoles) de ácido o-sulfanílico a temperatura ambiente con 18 g de LiOH a pH<11. Enfriado con un baño de hielo y después de la adición de 600 g de hielo, se añadieron 180 mL (475 mmoles) de ácido clorhídrico (30% en peso) a pH<0,8 (suspensión) y T=5°C, luego se añadieron 300 mL (434,78 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (100 g/L). La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 45 min. a 10°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico, dando 3633,6 g de disolución de sal de diazonio en la etapa 2.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 1L que contenía 13,6 g (7,2 mmoles) del producto de la etapa 1 como torta de filtro-prensa en 200 mL de agua destilada a temperatura ambiente, pH 8,2, se añadió 151,4 g de la disolución de la sal diazonio de la etapa 2 durante 20 min. a un pH constante de 8,0, controlado mediante la adición de 40 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente, se filtró de un pequeño residuo y los 500 mL de filtrado se precipitaron por salinización con 100 g de cloruro de sodio (disolución al 20% en volumen) durante agitación de 1h, luego se aisló por filtración para dar 15,8 g de torta de filtro-prensa. La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 10,1 g de producto de fórmula.



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo 4

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH=11,5. A esta disolución, se añadieron 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

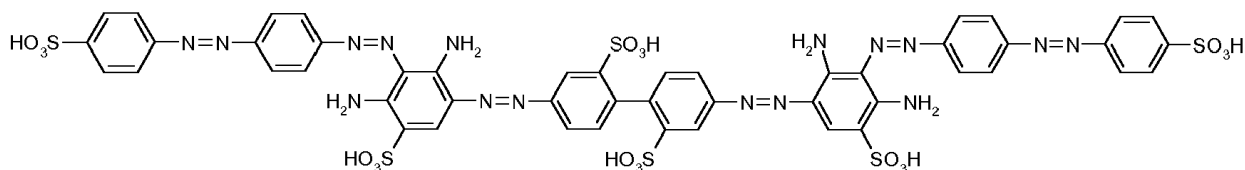
En un vaso de precipitados de 3L que contenía 35,4 g (188,2 mmoles) de ácido 2,4-diamino-bencenosulfónico en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 20 min. a un pH constante de 7,5, controlado mediante la adición de 240 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 2h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto se precipitó por salinización con 190 g de una disolución de cloruro de sodio (10% en volumen), y usando ácido clorhídrico el pH disminuyó hasta 4 mientras se agitaba durante 2h. El aislamiento se llevó a cabo por filtración para dar 441 g de torta de filtro-prensa (86,95 mmoles de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 550 mL de agua destilada y 16,1 g (57,97 mmoles) de ácido 4-[2-(4-aminofenil)diazenil]-bencenosulfónico a 60-70°C. Se añadió hidróxido de litio (4,2 g) dando como resultado un pH=10-11. A esta disolución, se añadieron 45 mL (65,22 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (100 g/L). La disolución resultante se añadió gota a gota durante 15 min a una mezcla de 10 mL de ácido clorhídrico (30% en peso) y 100 mL de agua destilada a 40°C. Durante la adición la temperatura se controló a 35°C. La suspensión de sal de diazonio (etapa 2) se agitó durante 2,5h a 35°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvieron 789 g de una suspensión de diazonio. 197,25 g de disolución de diazonio de la etapa 2 contiene 14,5 mmoles de sal de diazonio.

Acoplamiento

En un vaso de precipitados de 1L que contenía 36,8 g (7,24 mmoles) del producto de la etapa 1 como torta de filtro-prensa en 250 mL de agua destilada a temperatura ambiente, disuelto con una disolución de carbonato de sodio a pH 7,5-8,5, se añadieron 197,25 g (14,5 mmoles) de la disolución de diazonio de la etapa 2 durante 20 min. a temperatura ambiente a un pH constante de 7,5, controlado mediante la adición de 35 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente, 550 mL de la disolución lote se precipitó por salinización añadiendo 55 g de cloruro de sodio como disolución acuosa (10 % en volumen) y 27,5 g de cloruro de potasio como disolución acuosa (5% en volumen) mientras se agitaba durante 0,5 h a 60°C, donde el material colorante precipita. El colorante se aisló por filtración para dar 42,8 g de torta de filtro-prensa. La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 14,4 g de producto.



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo de referencia 5

5 Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH=11,5. A esta disolución, se añadieron 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

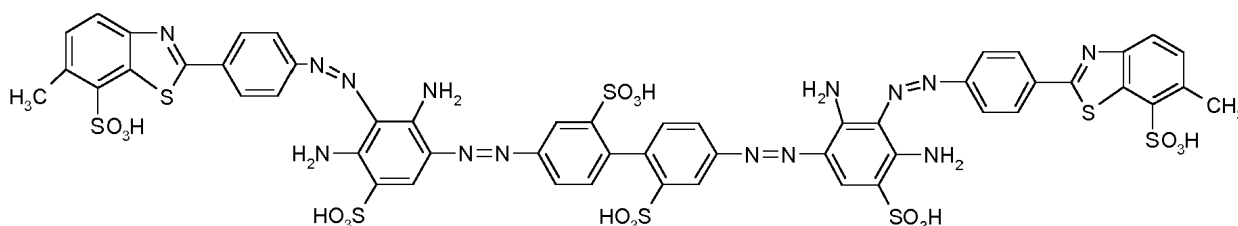
En un vaso de precipitados de 3L que contenía 35,4 g (188,2 mmoles) de ácido 2,4-diamino-1-bencenosulfónico en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 20 min. a un pH constante de 7,5, controlado mediante la adición de 240 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% b.v). El lote se agitó durante 2h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto (1900 mL) se precipitó por salinización usando 190 g de una disolución de cloruro de sodio (10% en volumen), usando ácido clorhídrico diluido el pH disminuyó hasta 4 mientras se agitaba durante 2h. El aislamiento se llevó a cabo por filtración para dar 441 g de torta de filtro-prensa (86,95 mmoles de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 300 mL de agua destilada a 40°C y 9,3 g (29,1 mmoles) de ácido 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazolsulfónico con 1,9 g de LiOH dando como resultado un pH 11. Se añadió una disolución de 25 mL (36,23 mmoles) de nitrito de sodio (100 g/L). Esta mezcla se añadió a una disolución de 25 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), y 100 mL de agua destilada a 40°C durante 5 min. La mezcla de reacción se agitó a 35°C durante 2h. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico, luego la mezcla de reacción se filtró y la torta de filtro-prensa obtenida se lavó tres veces con 100 mL de ácido clorhídrico diluido (3 g de HCl al 30% en 300 g de disolución) dando como resultado 28,2 g de torta de filtro-prensa en 150 g de agua destilada. 75 g de disolución de diazonio se refieren a 14,5 mmoles de disolución de diazonio de la etapa 2.

Acoplamiento

En un vaso de precipitados de 1L que contenía 936,8 g (7,24 mmoles) del producto como torta de filtro-prensa de la etapa 1 en 250 mL de agua destilada a temperatura ambiente, disuelto mediante una disolución de carbonato de sodio a pH 7,5-8,5, se añadieron 75 g (14,5 mmoles) de la disolución de diazonio de la etapa 2 durante 5 min. y se calentó en 14 min. a 40°C a un pH constante de 7,5, controlado mediante la adición de 20 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% b.v). El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente. Luego 400 mL de la disolución fue se precipitó por salinización añadiendo 20 g de cloruro de sodio como disolución acuosa (5% b.v.) mientras se agitaba 0,5 h a 40°C, donde el material colorante precipita. El colorante se aisló por filtración para dar 125,5 g de torta de filtro-prensa. La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 24,2 g de producto de fórmula



40

El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

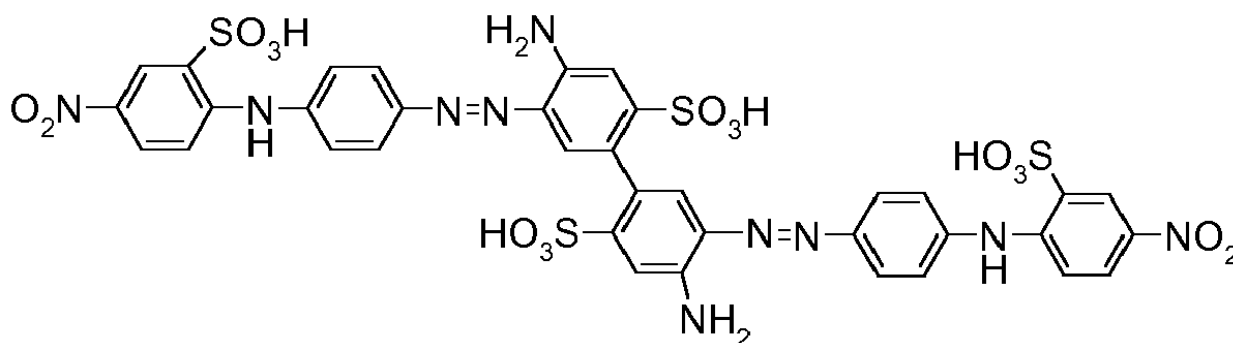
Ejemplo de referencia 6

Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 200 mL de agua destilada y 6,72 g (21,74 mmoles) de ácido 2-[(4-aminofenil)amino]-5-nitro-bencenosulfónico a 60-70°C. Se añadió hidróxido de litio (4,2 g) dando como resultado un pH>11. La disolución se filtró en presencia de 2 g de carbón activo, dando un filtrado de 239 g de disolución. A esta disolución, se añadieron 20 mL (28,98 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (100 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 10 min a una mezcla de 10 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), y 100 mL de agua destilada a 40°C. Durante la adición la temperatura se controló a 35°C. La suspensión de sal de diazonio se agitó durante 2h a 35°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico. Se obtuvieron 500 mL de suspensión de diazonio en la etapa 1.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 1L que contenía 3,74 g (10,87 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico en 140 mL de agua destilada a temperatura ambiente, disuelto mediante una disolución de carbonato de sodio a pH 6,5-7,0, se añadieron 500 mL de la disolución de diazonio (de la etapa 1) durante 30 min. y se calentó durante 20 min. a 50°C a un pH constante de 8,5, controlado mediante la adición de 70 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 1,5 h a temperatura ambiente. Luego, 650 mL de disolución se precipitó por salinización usando cloruro de sodio, y cloruro de potasio 65 g de cada (disolución 10% en volumen) mediante agitación durante 1 h. El producto se aisló por filtración para dar 15,5 g de torta de filtro-prensa. La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 7 g de producto de fórmula



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo de referencia 7

Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 24,9 g (72,46 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (7,4 g) dando como resultado un pH=6. A esta disolución, se añadieron 22 mL (159,42 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico. El pH aumentó de 1 a 3,9 por adición de 150 mL de una disolución de acetato de sodio (20% en peso).

Acoplamiento:

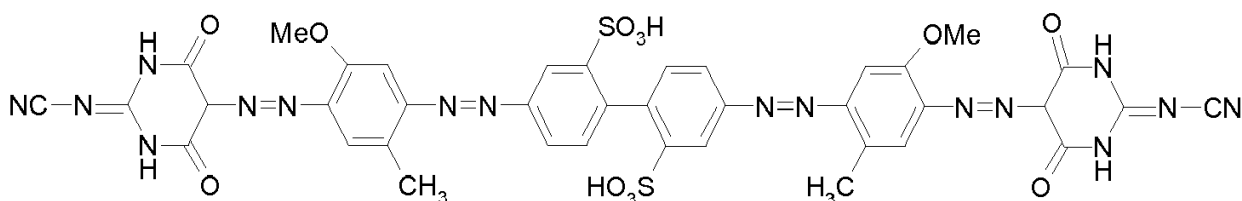
En un vaso de precipitados de 3L que contenía 19,9 g (144,93 mmoles) de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno, disuelto en 150 g de acetona a temperatura ambiente, se añadió la disolución de la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 20 min. a 13°C, mientras el pH disminuía hasta 3,7. Después de 12 horas, la sal de diazonio era todavía detectable en 1,5 L de suspensión a pH=3,5. Se añadieron 7,9 g (56 mmoles) de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno disueltos en 50 g de acetona, controlado mediante la adición de 104 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% b.v). El lote se agitó durante 2 h a temperatura ambiente a pH 6,5, mientras el producto precipitaba parcialmente. Después de la adición de 30 mL de sosa cáustica (400 g/L) el pH aumentó hasta 12,5-12,8. La mezcla de reacción se calentó hasta 80°C y se añadieron 10 g de carbón activo, y se mantuvo a 80°C durante 10 min. El producto se precipitó por salinización usando 64 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), donde el pH disminuía hasta 4 mediante agitación durante 2h. El aislamiento se llevó a cabo por filtración para dar 245 g de torta de filtro-prensa (101,45 mmoles de producto de la etapa 1).

Etapa 2

En un vaso de precipitados de 2L con agitador, se mezclaron 700 mL de agua destilada y 98 g del producto de torta de filtro-prensa de la etapa 1 con 18 g de sosa cáustica (200 g/L) dando como resultado un pH>11. Se añadió una disolución de 50 mL (72,46 mmoles) de nitrito de sodio (100 g/L). Esta mezcla se añadió a una disolución de 60 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 150 mL de agua destilada y 50 g de hielo durante aproximadamente 30 min. La temperatura aumentó de -5°C al inicio hasta 15°C al final de la adición, el pH era 1,2. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento

En un vaso de precipitados de 3L que contenía 15,4 g (101,45 mmoles) de ácido cianoimino-barbitúrico, disuelto con una disolución de carbonato de sodio en 400 mL de agua destilada a pH 7, se añadió la disolución de la sal de diazonio de la etapa 2 durante 20 min. a pH constante 7, controlado mediante la adición de 280 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en peso). El lote se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, pH 8,8. El producto se aisló por filtración para dar 159 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmoles de producto de la etapa 2). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 40 g de producto de fórmula



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Ejemplo de referencia 8

Etapa 1

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se mezclaron 600 mL de agua destilada y 30,0 g (86,99 mmoles) de ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico a temperatura ambiente. Se añadió hidróxido de litio (9,0 g) dando como resultado un pH=11,5. A esta disolución, se añadieron 27 mL (195,65 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (500 g/L). Luego la disolución resultante se añadió gota a gota durante 30 min a una mezcla de 50 mL de ácido clorhídrico (30% en peso), 50 mL de agua destilada, y 100 g de hielo a -5°C. Durante la adición la temperatura se controló a 10-15°C. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 3h a 10-15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico.

Acoplamiento:

En un vaso de precipitados de 3L que contenía 33,1 g (191,3 mmoles) de ácido 2-amino-1-bencenosulfónico en 400 mL de agua destilada a temperatura ambiente, se añadió la sal de diazonio (de la etapa 1) durante 20 min. a un pH constante de 6,5, controlado mediante la adición de 200 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% en volumen). El lote se agitó durante 3 h a temperatura ambiente, pH 8,7. El producto se recogió como 1726 g de disolución (86,95 mmoles de producto de la etapa 1).

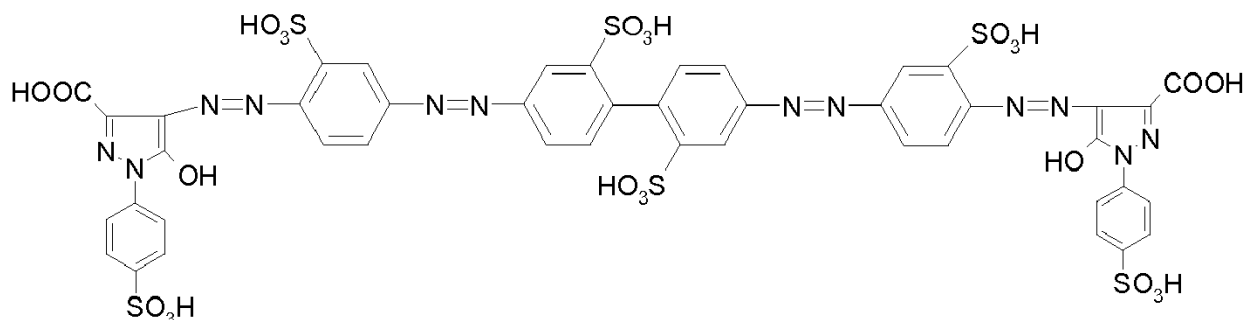
Etapa 2

En un vaso de precipitados de 1L con agitador, se enfriaron 575,4 g de disolución (28,99 mmoles) del producto de la etapa 1 hasta 10°C. Después de la adición de 33 mL de ácido clorhídrico (30% en peso) y 50 g de hielo a 5-7°C, se añadieron 55 mL (79,7 mmoles) de una disolución de nitrito de sodio (100 g/L) durante 5 min. La suspensión de la sal de diazonio se agitó durante 2 h a 15°C. El exceso de nitrito se destruyó por adición de ácido amidosulfónico, dando como resultado 743 g de disolución de diazonio de la etapa 2.

Acoplamiento

En un vaso de precipitados de 1L que contenía 12,36 g (43,5 mmoles) de 1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, disuelto con una disolución de carbonato de sodio en 160 mL de agua destilada a pH 6,5, se añadieron 371,5 g (14,5 mmoles) de la disolución de diazonio de la etapa 2 durante 25 min. a pH constante 7,5, controlado mediante la adición de 48 mL de una disolución de carbonato de sodio (20% b.v). El lote se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, pH 8,8. El producto se precipitó por salinización usando 120 g de cloruro de sodio como disolución (20% en volumen) y 30 g de cloruro de potasio como disolución (5% en volumen) mediante agitación durante 0,5 h, donde el material colorante precipita. El colorante se aisló por filtración para dar 36,1 g de torta de filtro-prensa (217,39 mmoles de producto de la etapa 2). La torta de filtro-prensa húmeda se secó a vacío a 60°C para dar 23,4 g de

producto de fórmula



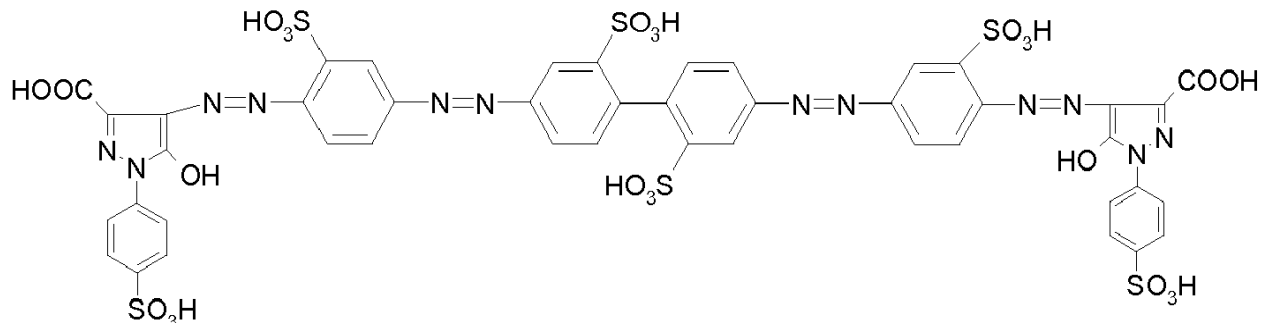
El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

5 Ejemplo de referencia 9: formulación líquida

Se preparó el mismo colorante tal como se ha preparado en el Ejemplo 8 en forma sólida como una formulación líquida. En esta, el procedimiento se llevó a cabo como en el Ejemplo 8 excepto porque el acoplamiento de la etapa 2 se llevó a cabo tal como sigue:

- 10 En un vaso de precipitados de 1L que contenía 12,36 g (43,5 mmoles) de 1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, disuelto con una disolución de carbonato de sodio en 160 mL de agua destilada a pH 6,5, se añadieron 371,5 g (14,5 mmoles) de disolución de diazonio de la etapa 2 durante 25 min. a pH constante 7,5, controlado mediante la adición de 14 g de trietanolamina. La mezcla de reacción se agitó durante 1h a 15-20°C, el pH se ajustó a 8. La disolución se filtró a través de un papel de filtro (Blauband). Después de desalinización de la disolución del colorante en una celda de desalinización hasta la indicación de un contenido de sodio de 0,1%, el pH se ajustó de nuevo a 7,5 para dar una didisolución de colorante lista para su uso.
- 15



El papel se fabricó usando el procedimiento de teñido descrito anteriormente.

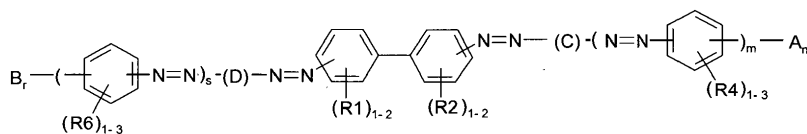
La resistencia a la luz se midió según la norma EN ISO 105-B02 con el resultado: 3.

Todos los papeles obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos exhibían tonos pardos.

- 20 Los ejemplos muestran que los colorantes de la invención proporcionan papel con una resistencia a la luz mayor que el papel producido con mezclas de colorantes conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (1)

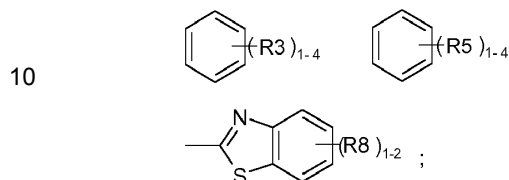


fórmula 1

donde

5 R1, R2 independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno, donde los sustituyentes son grupos amino, hidroxilo, sulfónico o carboxílico, y R1 y/o R2 son grupos sulfónicos;

C, D, independientemente uno de otro, representan

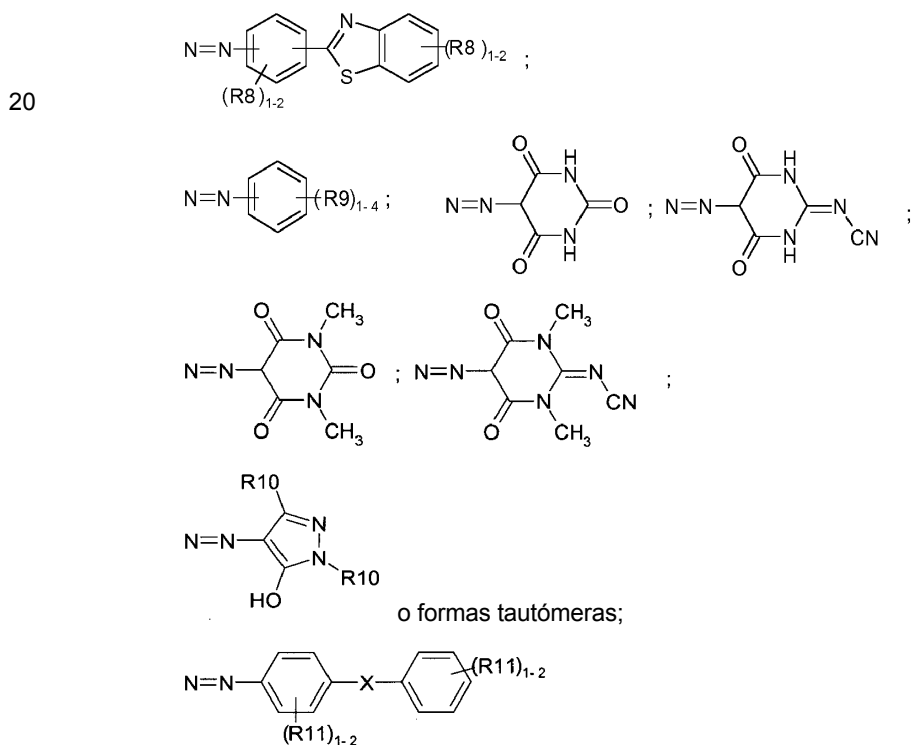


R3 y R5, independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, nitro, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno, R8 es tal como se define a continuación;

15 R4, R6, independientemente uno de otro, representan grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, amino, sulfónico, carboxilo, hidroxilo, o halógeno;

m, n, r, s, independientemente unos de otros, son 1,

A, B independientemente uno de otro representan

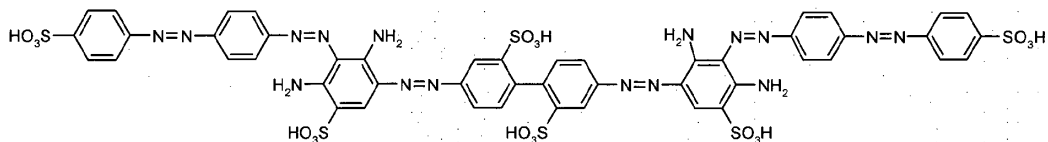


25 R8 a R11 representan, independientemente uno de otro, grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no

sustituido, alcoxi C₁-C₄ sustituido o no sustituido, fenilo sustituido o no sustituido, sulfónico, carboxilo, amino, nitro, hidroxilo, o halógeno, donde los sustituyentes son grupos amino, hidroxilo, sulfónico, o carboxílico; y

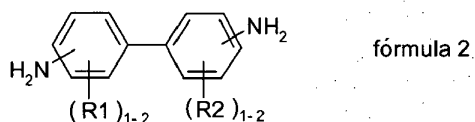
X representa O, S, NH, SO₂, CH=CH, NHCO, o NH-CO-NH.

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

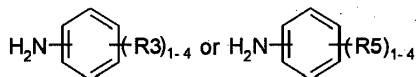


3. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grupo sulfónico con el significado -SO₃M, M es un catión, preferiblemente M es hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, o amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido, en particular M es mono-aquil-C₁₋₅-, di-aquil-C₁₋₅-, tri-aquil-C₁₋₅-, tetra-aquil-C₁₋₅-amonio, mono-hidroxaquil-C₁₋₅-, di-hidroxaquil-C₁₋₅-, tri-hidroxaquil-C₁₋₅-, tetra-hidroxaquil-C₁₋₅-amonio, o benciltri-hidroxaquil-C₁₋₅-amonio -.

4. Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende tetraazotar un compuesto de fórmula (2)



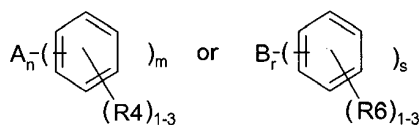
- 15 acoplado el producto obtenido con un compuesto de fórmula (3) o (3a),



fórmula 3

fórmula 3a

diazotar nuevamente, y hacer reaccionar con un compuesto de fórmula (4) o (4a),



fórmula 4

fórmula 4a

- 20 con la condición de que m es 1 en la fórmula (4) y s es 1 en la fórmula (4a), para obtener el compuesto de fórmula (1).

5. Uso de un compuesto de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para teñir o imprimir materiales.

6. El uso según la reivindicación 5, en el que los materiales usados contienen celulosa y/o poliamida, en particular celulosa.

- 25 7. El uso según la reivindicación 5 ó 6, en el que el material usado es un papel o cartón.

8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el material usado es un material que contiene fibra o fibroso.

9. Un procedimiento para teñir o imprimir materiales, en el que el material se pone en contacto con un compuesto de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o preparado según la reivindicación 4.

- 30 10. Un producto o papel que se puede obtener mediante un procedimiento según la reivindicación 9.