(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 360 206**

(51) Int. Cl.:
C11D 3/42 (2006.01)
D06L 3/12 (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **02729369 .5**
(96) Fecha de presentación : **08.01.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1352046**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

(54) Título: **Composiciones de agentes abrillantadores ópticos, su producción y su uso.**

(30) Prioridad: **10.01.2001 GB 0100610**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **01.06.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.06.2011**

(73) Titular/es: **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED**
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(72) Inventor/es: **Farrar, John, Martin;**
Jackson, Andrew, Clive y
Tindal, Alec, Stewart

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 206 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

Composiciones de agentes abrillantadores ópticos, su producción y su uso

En la manipulación de agentes abrillantadores ópticos solubles en agua se desea con frecuencia usar unas soluciones acuosas concentradas previamente formuladas, p.ej. para conseguir facilidad de manipulación y dosificación. También se desea recibir dichas soluciones concentradas - especialmente en una forma estable en almacenamiento que tiene una concentración patrón dada - a partir del suministrador, con el fin de evitar una larga y tediosa disolución de productos secos, p.ej. en la forma de polvos, en la instalación de aplicación. Consiguientemente, un requisito adicional para las soluciones concentradas consiste en que ellas deben de ser estables en unas condiciones que puedan presentarse durante el transporte y el almacenamiento, p.ej. unas condiciones de heladas y calor. En el caso de los agentes abrillantadores ópticos con un número limitado de sustituyentes solubilizantes en agua, en particular grupos sulfo, más específicamente agentes abrillantadores ópticos de la serie de los ácidos 4,4'-bis-triazinilamino-estilbeno disulfónicos, que junto a cada anillo de triazinilo contienen un sustituyente anilino que no contiene ningún grupo sulfo como sustituyente, y un radical amino alifático que no contiene ningún grupo sulfo, su solubilidad puede ser insuficiente para producir soluciones acuosas concentradas, y las correspondientes composiciones acuosas pueden entonces ser solamente unas suspensiones, que necesitan la adición de aditivos estabilizadores de las suspensiones, o si se puede producir una solución concentrada acuosa - p.ej. con la ayuda de una proporción sustancial de un agente solubilizante o hidrótropo tal como urea o un poli(etilenglicol) -, su estabilidad en almacenamiento y transporte puede variar con la concentración, especialmente en lo que se refiere a unas concentraciones más bajas, tal como en el intervalo de 15 a 30 %, en las cuales las soluciones son también poco viscosas y por consiguiente más fáciles de manipular, la estabilidad de las soluciones puede ser incluso peor que en concentraciones más altas, mientras que el uso de unas proporciones sustanciales de aditivos, tales como urea o un poli(etilenglicol), aumenta correspondientemente la carga que grava a las aguas de retorno (tal como el contenido de N o la COD = demanda química de oxígeno) de la instalación de aplicación. Con una elección particular de iones de signo contrario (contra-iones) para los grupos de ácido sulfónico se puede conseguir una cierta mejoría parcial, pero la estabilidad en almacenamiento puede todavía representar un problema, especialmente en condiciones de temperaturas variables.

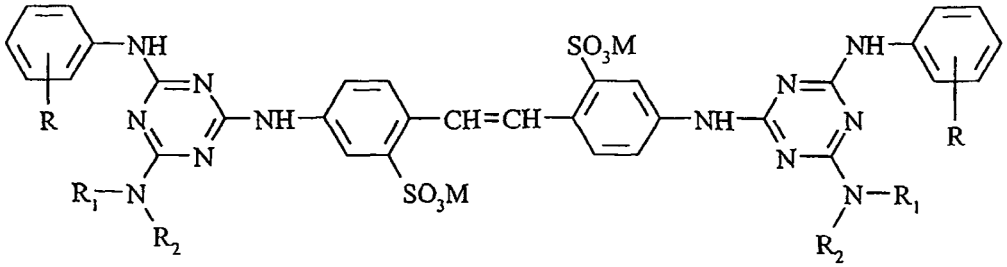
El documento de solicitud de patente internacional WO 0046336 A1 describe una mezcla de agentes abrillantadores ópticos a base de ácido 4,4'-bis-(4-sulfofenilamino-6-dietanolamino-2-s.triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico, de ácido 4,4'-bis-(4-sulfofenilamino-6-diisopropanolamino-2-s.triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico y del correspondiente compuesto asimétrico, en la forma de sales de trietanolamina. Estos compuestos contienen cuatro grupos sulfonato enlazados con grupos aromáticos, fuertemente solubilizantes en agua, y en los ejemplos ellos se producen en la forma de soluciones acuosas.

El documento de patente de los EE.UU. US 5518657 describe unas suspensiones acuosas de mezclas de agentes abrillantadores ópticos de la serie de los ácidos diestilbeno-disulfónicos y de la serie de los ácidos 4,4'-bis-triazinilamino-estilbeno-2,2'-disulfónicos, que, de acuerdo con la definición genérica en la memoria descriptiva pueden contener, como sustituyentes en las posiciones 4 y 6 disponibles de los radicales triazinilamino, fenilamino y el radical de una amina alifática (en la parte genérica de la memoria descriptiva se mencionan morfolina, piperidina y aminas sustituidas con alquilo de C_{1-4}, bencilo, ciclohexilo, etil-ciclohexilo, β-hidroxi-etilo, β-hidroxi-propilo, β-ciano-etilo, 2-metoxi- o -etoxi-etilo o 3-metoxi-propilo). De los últimos agentes abrillantadores se mencionan específicamente en los ejemplos:
el ácido 4,4'-bis-(4-fenilamino-6-morfolino-2-s.triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico y el ácido 4,4'-bis-(4-fenilamino-6-etilamino-2-s.triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico. Estas suspensiones acuosas de las mezclas de agentes abrillantadores ópticos que se han definido se formulan con electrólitos, un polisacárido aniónico (en los ejemplos xantano) y un agente dispersante (en los ejemplos un agente dispersante aniónico) para la estabilización.

Se ha encontrado ahora con sorpresa que con una combinación de dos conjuntos particulares de agentes abrillantadores ópticos de la serie de los ácidos 4,4'-bis-triazinilamino-estilbeno disulfónicos sustituidos con anilino, que tienen una sustitución con amino alifático junto a los anillos de triazinilo, y sin ningún grupo sulfo junto al sustituyente anilino, se pueden producir unas soluciones acuosas concentradas y se puede conseguir una estabilidad inesperadamente satisfactoria de las soluciones acuosas en cualquier concentración, incluso en condiciones de temperaturas variables, al mismo tiempo que se puede reducir a un mínimo, o incluso evitar totalmente, la adición de algún aditivo solubilizante o estabilizante.

El invento se refiere a la mezcla particular de los agentes abrillantadores ópticos seguidamente definidos y de ciertos agentes abrillantadores ópticos asimétricos, a sus composiciones acuosas concentradas (en particular soluciones), a su producción y a su uso.

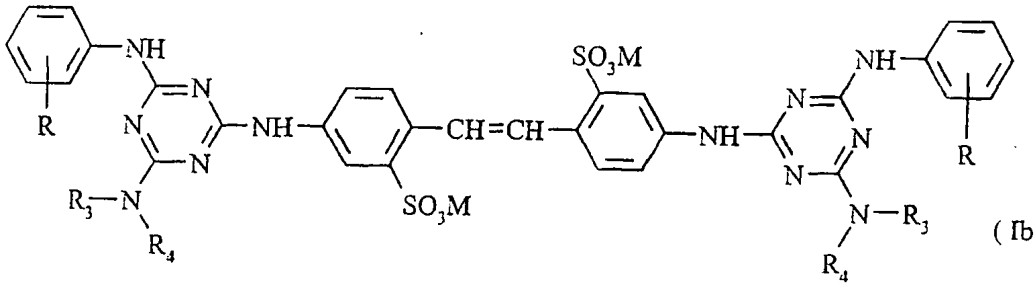
Por lo tanto, el invento proporciona en primer lugar una mezcla de agentes abrillantadores ópticos (W), que comprende un agente abrillantador óptico (A) de fórmula



(Ia),

en la que
R significa hidrógeno,
R_1 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi,
R_2 es alquilo de C_{2-3} sustituido con carbamoílo, y
M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio,

y un agente abrillantador óptico (B) de fórmula



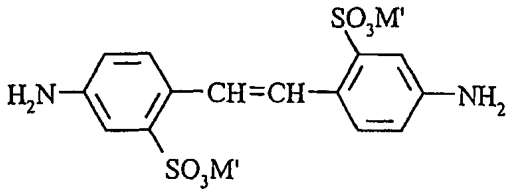
(Ib),

en la que
R significa hidrógeno,
R_3 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi,
R_4 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi, y
M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio.

Los grupos alquilo de C_{1-3} sin sustituir son metilo, etilo, propilo e isopropilo, siendo especialmente preferidos metilo y etilo. Los grupos alquilo de C_{2-3} sustituidos con carbamoílo son metilo, etilo, propilo e isopropilo, siendo preferidos metilo, etilo e isopropilo. Los preferidos grupos alquilo de C_{2-3} sustituidos con hidroxi son etilo e isopropilo. En los radicales alquilo de C_{2-3} sustituidos con hidroxi, el sustituyente está situado preferiblemente en la posición β

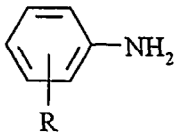
M es un catión de metal alcalino, preferiblemente de litio, sodio o potasio, o un catión de amonio, en particular de amonio sin sustituir o de amonio sustituido con 1 a 3 grupos alquilo o hidroxialquilo de bajo peso molecular, preferiblemente alquilo de C_{1-4} e hidroxi-alquilo de C_{2-3}, p.ej. metilo, etilo, β-hidroxi-etilo y β-hidroxi-propilo; entre los cationes de amonio se prefieren mono-, di- y/o trietanolamonio y mono-, di- y/o triisopropanolamonio. De acuerdo con una característica particular del invento, los agentes abrillantadores contienen dos o más diferentes cationes **M**, p.ej. cationes de amonio y de metales alcalinos, o de amonio sin sustituir y de amonio sustituido, o cationes de metales alcalinos y de amonio sustituido, o de cationes de amonio sin sustituir y de metales alcalinos y de amonio sustituido, los iones de signo contrario (contra-iones) **M** pueden ser preferiblemente una mezcla de uno o más cationes de amonio sustituidos, con un catión de metal alcalino y/o de amonio sin sustituir. Los cationes de amonio sustituidos son preferiblemente cationes de amonio terciarios.

Los anteriores agentes abrillantadores ópticos (A) y (B) son compuestos conocidos o/y se pueden producir por métodos conocidos o de una manera análoga a la de métodos conocidos, en particular por reacción de un haluro cianúrico, preferiblemente cloruro cianúrico, con las aminas de las fórmulas



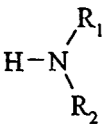
(II)

en la que **M'** significa un catión de metal alcalino



(III)

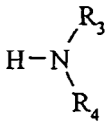
y o bien



(IV)

para producir agentes abrillantadores ópticos de fórmula (Ia)

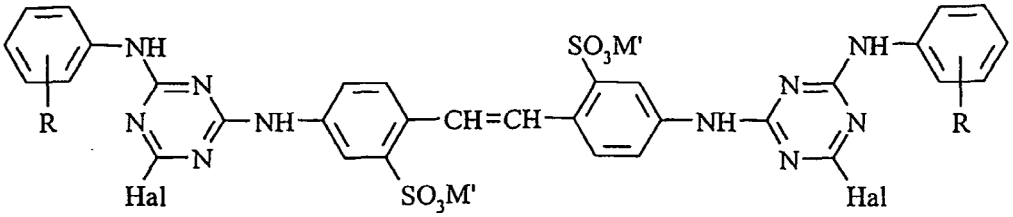
o



(V)

para producir agentes abrillantadores ópticos de fórmula (Ib).

La reacción es en general una deshidrohalogenación y se lleva a cabo apropiadamente en condiciones deshidrohalogenantes. La secuencia de las reacciones está en cualquier orden deseado. El haluro cianúrico, preferiblemente cloruro cianúrico, se hace reaccionar preferiblemente en primer lugar con la diamina de fórmula (II), luego el producto se hace reaccionar con la amina aromática de fórmula (III) para dar un compuesto intermedio de fórmula

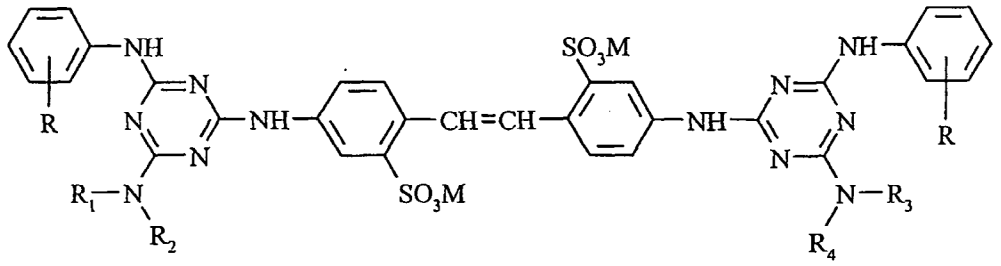


(VI),

en la que **Hal** significa halógeno, preferiblemente cloro, que luego se hace reaccionar con la amina alifática de fórmula (IV) o (V) respectivamente.

Las mezclas de agentes abrillantadores ópticos (A) y (B) se pueden producir por unos procedimientos convencionales de por sí, en particular mezclando (A) con (B), opcionalmente en la presencia de agua, o haciendo reaccionar un producto intermedio de fórmula (VI) con aminas de fórmulas (IV) y (V), consecutivamente o en mezcla.

Por medio de la reacción del compuesto intermedio de fórmula (VI) con las aminas de fórmulas (IV) y (V), consecutivamente o en mezcla, se forman los agentes abrillantadores ópticos (A) y (B) de fórmulas (Ia) y (Ib) en mezcla, y además se forma también un agente abrillantador óptico (C) de fórmula



(Ic),

estando los componentes (A), (B) y (C) en una distribución estadística.

La mezcla (W) puede por lo tanto ser una mezcla de (A) y (B) o también una mezcla de (A), (B) y (C).

Las reacciones de los halógenos del haluro cianúrico con las respectivas aminas tienen lugar apropiadamente en condiciones deshidrohalogenantes. Para una sustitución del primer halógeno del haluro cianúrico, en particular para la reacción con la diamina de fórmula (II), se prefiere trabajar a una temperatura situada en el intervalo de 0 a 20ºC y en unas condiciones de pH desde manifiestamente ácido hasta neutro, preferiblemente en el intervalo de valores de pH de 1 a 7. Para una sustitución del segundo halógeno del haluro cianúrico, en particular para producir el producto intermedio de fórmula (VI), se prefiere trabajar a una temperatura situada en el intervalo de 20 a 60ºC y en unas condiciones desde débilmente ácidas hasta débilmente alcalinas, preferiblemente a un pH situado en el intervalo de 4 a 8. Para la sustitución del tercer halógeno del haluro cianúrico, en particular la reacción de un compuesto de fórmula (VI) con la amina alifática de fórmula (IV) o (V) o con las aminas de fórmulas (IV) y (V) en mezcla o consecutivamente, se prefiere trabajar a una temperatura situada en el intervalo de 60 a 100ºC o a reflujo o en condiciones desde débilmente ácidas hasta manifiestamente alcalinas, preferiblemente a un pH situado en el intervalo de 4 a 10, más preferiblemente de 7 a 10. La amina alifática se emplea preferiblemente en un exceso sobre la cantidad estequiométrica, p.ej. en un exceso de ≥ 5 % en moles, p.ej. en el intervalo de 5-100 % en moles, preferiblemente de 20 a 80 % en moles. El pH puede ser controlado por medio de la adición de bases apropiadas, siendo unas bases preferidas las que se adecuan para proporcionar los cationes **M** antes mencionados, p.ej. hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos (p.ej. litio, sodio o potasio), amoníaco o - para la reacción del tercer halógeno del haluro cianúrico, es decir para la condensación del compuesto intermedio de fórmula (VI) con las aminas alifáticas de fórmula (IV) o (V) - es decir aminas alifáticas terciarias de bajo peso molecular, tales como tri-(alquil de C_{1-4} y/o hidroxialquil de C_{2-3})-aminas, entre las cuales se prefieren tri-etanol- o -isopropanol-amina.

Cuando las mezclas (W) se producen mezclando (A) con (B), éstos pueden estar en una forma seca, p.ej. en forma de unos polvos, que se mezclan en seco unos con otros, o en la forma de soluciones acuosas de cada uno de los (A) y (B), que se mezclan unos con otros. Cuando (W) es una mezcla de (A), (B) y (C), ella se produce convenientemente por la anterior reacción del compuesto intermedio de formula (VI) con las aminas de fórmulas (IV) y (V) consecutivamente o en mezcla.

La relación molar de los componentes de mezclas de las (W) puede ser referida a la relación molar de las aminas alifáticas de partida de fórmulas (IV) y (V), que se emplean para producir las mezclas de (A) y (B) o de (A), (B) y (C). La relación molar de las aminas de fórmulas (IV) y (V) está situada preferiblemente en el intervalo de 10/90 a 90/10, ventajosamente de 25/75 a 75/25, preferiblemente de 40/60 a 60/40. Por lo tanto, si (W) es una mezcla de agentes abrillantadores ópticos (A) y (B) la relación molar (A)/(B) está situada preferiblemente en el intervalo de 10/90 a 90/10, ventajosamente de 25/75 a 75/25, preferiblemente de 40/60 a 60/40. Si (W) es una mezcla de (A), (B) y (C), su relación molar corresponderá a la distribución estadística que resulta del uso de la mezcla de aminas de fórmulas (IV) y (V) en la relación molar señalada, es decir de 10/90 a 90/10, ventajosamente de 25/75 a 75/25, preferiblemente de 40/60 a 60/40.

En las mezclas (W) los cationes en el significado de **M** se seleccionan preferiblemente entre:

M_1 cationes de metales alcalinos (p.ej. de litio, sodio o potasio) y de amonio sin sustituir
y **M_2** de amonio mono- di- o tri-sustituido con alquilo de C_{1-4} y/o hidroxi-alquilo de C_{2-3}.

M_1 es preferiblemente un catión de metal alcalino, más preferiblemente sodio. **M_2** es preferiblemente un catión de mono-, di- o tri-(hidroxialquil de C_{2-3})-amonio, más preferiblemente trietanolamonio. Preferiblemente, por lo menos un 50 % en moles de M_2 es de un amonio terciario como antes se describe, más preferiblemente trietanolamonio.

De acuerdo con una característica preferida, los cationes **M_1** y **M_2** están ambos presentes como **M** en la mezcla (W).

La relación iónica M_1/M_2 está situada p.ej. en el intervalo de 10/90 a 90/10, ventajosamente de 25/75 a 75/25, preferiblemente de 40/60 a 60/40.

Los cationes **M**, en particular $\mathbf{M_1}$ y $\mathbf{M_2}$, se escogen particularmente en una índole y en una relación tales que la mezcla de agentes abrillantadores ópticos (W) sea suficientemente soluble en agua para dar una solución acuosa concentrada, p.ej. con una concentración ≥ 3 %. Preferiblemente, la concentración de (W) en la solución acuosa (W) está situada en el intervalo de 5 a 60 %, ventajosamente de 8 a 50 %, más preferiblemente de 12 a 40 %, especialmente de 15-35 % en peso, siendo de 20 a 30 % en peso el intervalo de concentraciones típicamente preferido.

Las mezclas de agentes abrillantadores ópticos (W) se obtienen usualmente en una forma de sal soluble en agua, en la que los cationes que forman sales son tal como resultan de las condiciones de síntesis o/y se pueden reemplazar p.ej. por métodos convencionales de por sí, tales como una precipitación por acidificación (p.ej. con ácidos inorgánicos fuertes, p.ej. ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o nítrico) y una formación de sales con la base deseada (p.ej. una amina) o por tratamiento con apropiadas resinas de intercambio de iones o resinas de carácter ácido en la presencia de una amina. Las soluciones (S) de (W), producidas, pueden contener algunas sales, en particular haluros, preferiblemente cloruros, de los cationes señalados, en la mayor parte de los casos sales inorgánicas, principalmente cloruro de sodio, tal como resultan de la reacción de deshidrogenación y/u opcionalmente otras sales que resultan de una precipitación con un ácido. De acuerdo con una característica preferida, el contenido de estos electrolitos ajenos en la solución (S) de (W) es reducido al mínimo, en particular a menos que 5 % referido a (W), p.ej. del intervalo de 0,01 a 5 %, preferiblemente a ≤ 4 %, p.ej. en el intervalo de 0,1 a 4%.

El invento proporciona, por lo tanto, también una composición acuosa, en particular una solución (S'), de (W), en la que el contenido de electrólitos ajenos, es decir distintos de los implicados en la formación de sales en (A) y (B), - especialmente de sales inorgánicas - es menor que 5 % en peso, referido al peso de (W).

La reducción del contenido de electrólitos ajenos se puede conseguir por métodos convencionales de por si en la especialidad, o de una manera análoga a la de métodos convencionales, p.ej. por filtración a través de membranas o mediante precipitación por acidificación, filtración y formación de sales por adición de ciertas bases, o por separación en un sistema bifásico de dos fases líquidas, una de las cuales disuelve preferentemente al agente abrillantador óptico, la otra disuelve preferentemente a loa electrólitos ajenos antes mencionados, principalmente cloruro de sodio. De acuerdo con una característica adicional del procedimiento, la reacción antes descrita del tercer halógeno del haluro cianúrico, es decir la reacción del compuesto de fórmula (VI) con las aminas alifáticas de fórmula (IV) o/y (V), se puede llevar a cabo en dicho sistema bifásico. Los anteriores agentes abrillantadores ópticos, es decir (A), (B) o (C) o la mezcla (W), conjuntamente con agua - preferiblemente en la forma de soluciones acuosas concentradas (S) de las concentraciones de (W) antes mencionadas - y opcionalmente también en común con las aminas terciarias anteriores, especialmente trietanolamina o triisopropanolamina, opcionalmente en la forma de una sal (especialmente cloruro), pueden formar con calentamiento, en particular a una temperatura > 42ºC, preferiblemente en el intervalo de 45 a 90ºC, una mezcla líquida que, al enfriar, en particular a una temperatura < 42ºC, preferiblemente en el intervalo de 10 a 40ºC, más preferiblemente de 15-38ºC, se sedimenta como una fase orgánica y se puede separar como la capa más inferior a partir de la fase acuosa que contiene sales, que constituye la capa más superior. Preferiblemente, por lo menos un 30 % en moles de los cationes inorgánicos son desplazados y reemplazados por dichos iones de amonio terciarios, p.ej. en un 30 a 90, preferiblemente en un 40 a 80 % en moles. Cuando la anterior reacción del compuesto intermedio de fórmula (VI) con la amina alifática se lleva a cabo en unas condiciones tales que se forma un sistema de dos fases, las aminas alifáticas (IV) y (V) se emplean preferiblemente en un exceso mayor por encima de la cantidad estequiométrica, p.ej. en un exceso de 50-100 % en moles por encima de la cantidad estequiométrica.

El procedimiento para la producción de estas composiciones o soluciones (S) que contienen a (W) con un contenido reducido de electrólitos ajenos, en particular soluciones (S') acuosas concentradas de (W), está caracterizado en particular porque

a) una solución (S'') de (W) que contiene sales se desaliniza mediante filtración a través de membranas,

o b) la mezcla (W) se precipita en la forma de un ácido por acidificación de una solución acuosa (S'') de (W) que contiene sales, con un ácido inorgánico fuerte (p.ej. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3), se separa, p.ej. por filtración, y se vuelve a disolver en la forma de una sal por reacción con la apropiada base o mezcla de bases.

o c) la solución (S'') de (W) se trata con una resina de intercambio de iones de carácter ácido o con una membrana de carácter ácido en la presencia de una amina que sea apropiada para introducir $\mathbf{M_2}$,

o d) la mezcla (W) que contiene sales, preferiblemente en la forma de una solución (S'') que contiene sales, se separa selectivamente en un sistema de dos fases líquidas L_1 y L_2, de las cuales L_1 es acuosa y disuelve a los electrólitos ajenos y L_2 es orgánica y contiene a (W) y puede contener una proporción secundaria de agua disuelta, y la fase L_2 desalinizada que contiene a (W), se separa con respecto de la fase acuosa L_1 que contiene sales,

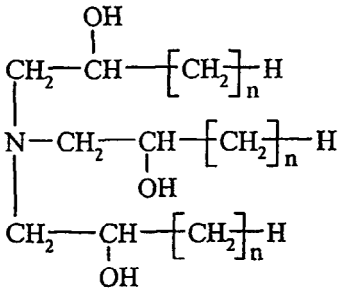
o se combinan dos o más de las variantes a), b), c) y d) señaladas.

Las soluciones (S) y especialmente (S') de (W), producidas de esta manera, pueden ser de cualquier concentración y cualquier viscosidad que se desee, siempre y cuando que ellas sean agitables y vertibles, p.ej. en el intervalo de 50 a 3.000 cP a 20ºC. Unas concentraciones preferidas para las soluciones acuosas concentradas (S) y especialmente (S') están, como se ha señalado antes, en una concentración de (W) situada p.ej. en el intervalo de 5 a 60 % ventajosamente de 8 a 50 %, más preferiblemente de 12 a 40 %, especialmente de 15-35 % en peso.

Si se desea, se pueden añadir uno o más aditivos para formulaciones (W) que pueden ser p.ej.

(F_1) un aditivo estabilizador,
(F_2) un antiespumante,
y/o (F_3) un aditivo para la protección contra la acción deteriorante de microorganismos, p.ej. un fungicida o un agente inhibidor del crecimiento de bacterias.

Como (F_1) se pueden emplear en particular un disolvente soluble en agua o agente solubilizante y/o una base p.ej. un compuesto alifático que contiene grupos hidroxi, en particular un glicol (tal como un alquilen de C_{2-4}-glicol, di(etilenglicol) o un poli(etilenglicol) con un peso molecular medio M_w hasta de 1.500) o una amina alifática sustituida con hidroxialquilo, tal como mono-, di- o tri-etanol- o -isopropanol-amina, o un tris-hidroximetil-aminometano tal como el tris-hidroximetil-aminometano propiamente dicho y 2,2-bis-(hidroximetil)-2,2',2''-nitrilotrietanol, o también amoníaco u otra amina tal como antes se menciona para la formación de sales. Entre éstas se prefieren las alcanolaminas terciarias, especialmente las de las fórmulas



(VIII),

en la que **n** es 0 o 1, preferiblemente 0.

Estos aditivos (F_1) - si es que se emplean - se emplean apropiadamente en una cantidad eficiente, que preferiblemente está en una concentración hasta de 5 % en peso, referida a la solución de (W) concentrada, en particular en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, referida a la solución de (W) concentrada.

De acuerdo con una característica preferida del invento, la amina a partir de la que se deriva M_2, y cualesquiera (F_1) son la misma trialcanolamina, es decir triisopropanolamina o más preferiblemente trietanolamina, que preferiblemente es también un componente en la fase orgánica L_2 en la variante (d) del proceso de desalinización, si ésta se emplea. De esta manera se pueden producir unas composiciones desalinizadas (S') particularmente estables sin la adición de ningún otro (F_1).

Las soluciones concentradas (S) del invento pueden estar en cualquier apropiado valor de pH, p.ej. desde débilmente ácido hasta manifiestamente básico, preferiblemente desde casi neutro hasta manifiestamente básico, y M y cualquiera de los (F_1) se escogen convenientemente de manera correspondiente, preferiblemente de un modo tal que una solución acuosa al 10 % en peso de la mezcla de agentes abrillantadores ópticos tenga un pH situado en el intervalo de 5 a 10, preferiblemente de 7 a 9,5.

Como aditivos (F_2) o (F_3) se pueden emplear agentes antiespumantes y aditivos antimicrobianos comercialmente disponibles, y éstos se emplean apropiadamente en una cantidad eficiente, que usualmente está en el intervalo recomendado para cada uno de los respectivos productos comerciales, p.ej. en una concentración de hasta 0,2 %

en peso referida a la solución acuosa concentrada, en particular en el intervalo de 0,001 a 0,2, preferiblemente de 0,01 a 0,1 % en peso, referida a la solución de (W) concentrada.

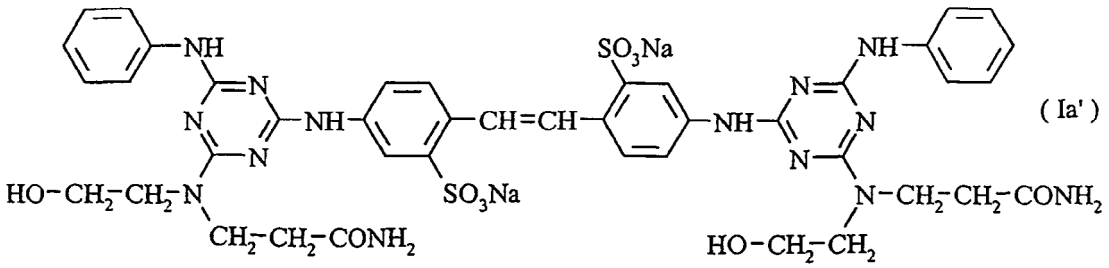
Las soluciones (S) de (W) del invento - especialmente aquellas en las que (W) está por lo menos en parte en la forma de sales de M_2, preferiblemente las que están desalinizadas (S'), de manera sumamente preferible las que además contienen unos (F_1) en particular como antes se prefiere - presentan una sobresaliente estabilidad frente al almacenamiento y al transporte, también en condiciones de temperaturas variables, tales como heladas y calor, no solamente en altas concentraciones y viscosidades, tales como las de 2.000 cP o por encima (cuando ellas no cristalizan ni precipitan ni siquiera por siembra), sino también en bajas concentraciones y viscosidades, tales como las de 50 a 1.000 cP, (cuando ellas presentan una sobresaliente estabilidad incluso cuando se congelan y descongelan y/o en condiciones de calor p.ej. a temperaturas hasta de 50ºC).

Las soluciones (S) o (S') producidas de esta manera, están prestas para el uso y son fáciles de manipular y dosificar. Si se desea, las soluciones desalinizadas (S') pueden ser secadas a la forma de polvos o productos vertibles granulares (W').

Las mezclas (W) y sus soluciones (S) y en particular (S') de acuerdo con el invento son apropiadas como agentes abrillantadores ópticos para el abrillantamiento óptico de cualesquiera substratos, que usualmente son abrillantables con cada uno de los agentes abrillantadores ópticos (A) o (B) p.ej. en la forma de sales de sodio. P.ej. para el abrillantamiento óptico de substratos celulósicos, tales como materiales textiles, papel, cartón o telas no tejidas, por métodos que son de por si convencionales. Preferiblemente, ellas son apropiadas para el abrillantamiento óptico de papel y de cartulina, p.ej. en la suspensión de la materia prima (pasta) para papel, o después de la formación de hojas, p.ej. en la forma de una banda continua de papel, simultáneamente con la aplicación de una cola o de un revestimiento. Ellas se distinguen en particular por su alta estabilidad, por su alto rendimiento y su facilidad de aplicación, y - especialmente las que están desalinizadas (S') - por el bajo contenido de productos secundarios en las aguas de retorno de la producción de un papel o una cartulina abrillantado/a. Ellas tienen también una óptima compatibilidad con otros aditivos usuales, que se emplean convencionalmente en la producción del substrato celulósico, especialmente papel y cartulina.

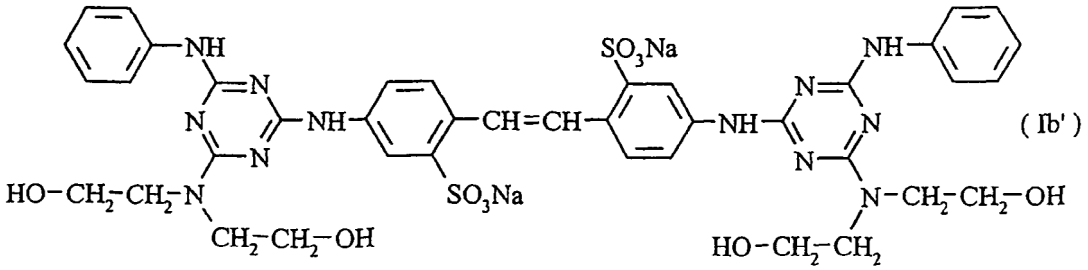
En los siguientes ejemplos, las partes y los tantos por ciento están en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius. Los agentes abrillantadores ópticos de partida empleados tienen las siguientes fórmulas:

Agente Abrillantador Óptico (A1) de fórmula



(Ia')

Agente Abrillantador Óptico (B1) de fórmula



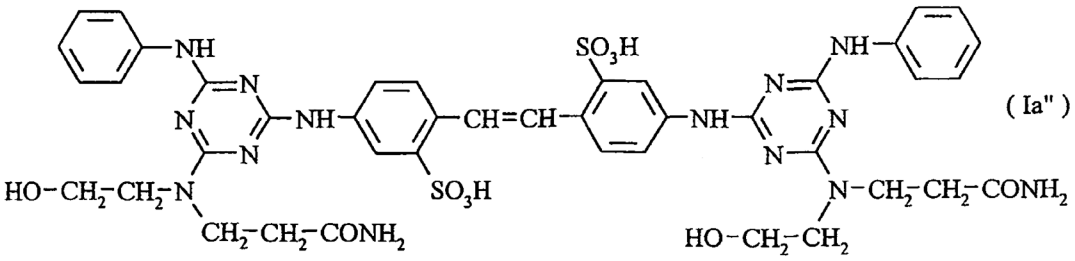
(Ib')

Ejemplo 1

a) 1.000 g de una solución acuosa del Agente Abrillantador Óptico (A1) que contiene

0,2844 moles de (A1) por kg
56 g de trietanolamina con una concentración de 98 %
se mezclan conjuntamente y se calientan a 60ºC. A esto se le añade a lo largo de 20 min una solución de
22,4 g de una solución acuosa al 30 % de HCl en
200 g de agua desmineralizada.
Un calentamiento adicional se aplica a 80-85ºC con agitación hasta que se forme una solución. Un enfriamiento se aplica a 35ºC y la mezcla se deja reposar durante 30 minutos sin agitar y la capa orgánica inferior se separa. Ésta se formula a una concentración de 0,2844 mol/kg y de 7 % de trietanolamina.

La Solución (SA2) obtenida contiene el Agente Abrillantador Óptico (A2) que en la forma del ácido libre corresponde a la fórmula

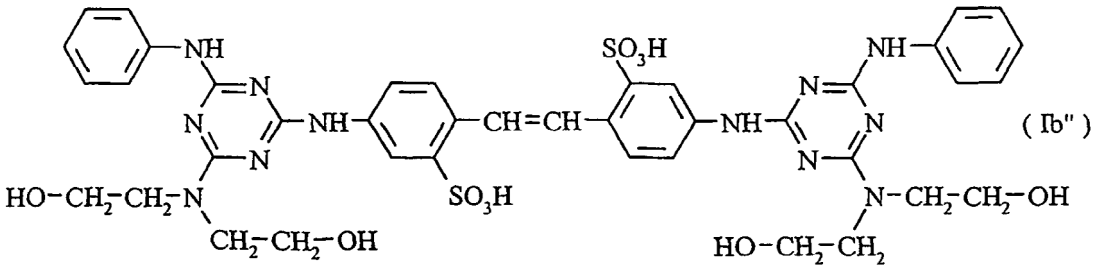


(Ia")

y está en la forma sal mixta de sodio y de trietanolamonio.
Rendimiento aproximadamente 960 - 985 g.

La técnica de separación reduce la concentración de iones de sodio desde 1,45 % de la solución original hasta 0,6-0,9 % en el líquido final. El valor de la concentración teórica de iones de Na para la forma de sal mitad de sodio y mitad de trietanolamonio es de 0,56 %. El contenido de sodio en la solución original es más alto que el teórico, debido al NaCl residual que se ha producido durante la síntesis. El contenido de cloruro es reducido similarmente desde alrededor de 1 % hasta típicamente 0,2 - 0,3 %.

b) Una segunda separación se lleva a cabo igual que anteriormente pero usando el Agente Abrillantador Óptico (B1) en una concentración de 0,2844 mol/kg. La Solución (SB2) obtenida contiene el Agente Abrillantador Óptico (B2), que en la forma del ácido libre corresponde a la fórmula



(Ib")

y está en la forma de la sal mixta de sodio y de trietanolamonio.

c) Finalmente, unos pesos iguales de los dos líquidos (SA2) y (SB2) formulados se mezclan conjuntamente para dar una solución transparente (S1) de color parduzco claro, que es estable en las siguientes condiciones

- Es estable al enfriar hasta 2ºC - permanece transparente, no se separa
- Es estable al ser almacenada con semillas de cristales a 2ºC durante por lo menos 2 semanas, 3 meses o más
- Es estable al ser congelada durante 3 días y luego descongelada para dar un líquido transparente homogéneo una vez más.

La estabilidad de la mezcla (W1) en la forma de su Solución (S1) en diversas proporciones es superior a la estabilidad de cualquiera de los dos componentes (SA2) y (SB2) separados. Son preferibles unas mezclas 50:50 (es decir, equimolares) pero también son estables unas mezclas 70:30 [= la solución S2)) y 30:70 [= la Solución (S3)].

Un producto (S4) con una estabilidad más aún mejorada se obtiene añadiendo agua y trietanolamina hasta una concentración total de agentes abrillantadores óptico de 0,2275 mol/kg y una concentración total de trietanolamina de 7 % (incluyendo la que está en la forma de sal de trietanolamonio en la mezcla de agentes abrillantadores ópticos).

Otros aditivos en unas proporciones de 0,5 % - 2 % de los siguientes también mejoran la estabilidad.

Mono-, di- o tri(etilenglicol), poli(etilenglicoles) (M_w 200, 400, 600, 1.000 o 1.500), trietanolamina, triisopropanolamina, tris(hidroximetil)aminometano, y 2,2-bis-(hidroximetil)-2,2',2"-nitrilotrietanol.

Unas cantidades trazas (de 0,5 % o menos) de otras bases se pueden añadir también para hacer subir el pH ligeramente desde 8-8,5 hasta 9-9,5. Se pueden usar las siguientes bases: Una solución de amoníaco, NaOH, LiOH, KOH, monoetanolamina, dietanolamina.

Otros ácidos inorgánicos se pueden usar también en la separación. Se ha mostrado que también produce líquidos estables el hecho de reemplazar los 22,4 g del HCl al 30 % por los siguientes: 9,0 g de ácido fosfórico (al 98 %) o 12,95 g de ácido sulfúrico (al 98 %), o 21,0 g de ácido nítrico (al 70 %).

Ejemplo 2

500 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) (= 0,1422 moles) y
56 g de trietanolamina al 98 % se mezclan conjuntamente y se calientan a 60ºC.
A esta masa se le añade a lo largo de 20 minutos una solución de
22,4 g de un HCl al 30% acuoso en
200 g de agua desmineralizada. Esto se puede dejar agitando en caliente a 60ºC durante un extenso período de tiempo (18 y más horas) sin detrimento para el líquido final. A esto le añaden durante 20 min
500 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (B1) (= 0,1422 moles)
y se aplica un calentamiento a 80-85ºC con agitación hasta que se forme una solución. Se aplica un enfriamiento a 35ºC y la mezcla se deja reposar durante 30 minutos, y la capa orgánica inferior es separada. El líquido separado es formulado a 0,2844 mol/kg y 7 % de trietanolamina total.
Rendimiento aproximadamente 960 - 985 g de la Solución (S5).

Los aditivos y las bases que se mencionan en el Ejemplo 1 se pueden usar para mejorar aún más la estabilidad. Se pueden usar también los diferentes ácidos inorgánicos.

El procedimiento se puede llevar a cabo usando solamente una mitad de la trietanolamina y del HCl para el (A1), luego añadiendo la otra mitad de la trietanolamina, luego la solución de (B1) y luego la otra mitad del ácido.

Ejemplo 3

a) 34,6 g de una solución acuosa al 30% de HCl
350 g de hielo
450 g de agua desmineralizada se mezclan conjuntamente. A esto se le añaden lentamente a lo largo de aproximadamente 20 min
1.000 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) (= 0,2844 moles) previamente calentada a 60ºC.
Se forma una suspensión espesa pero agitable y la temperatura llega a aproximadamente 20ºC. A esto se le añaden ahora
50,6 g de trietanolamina
Y se aplica un calentamiento para conseguir una solución a aproximadamente 45-50ºC. Al enfriar de nuevo a 20ºC se forman 2 capas. La mezcla se deja reposar durante 30 minutos y la capa orgánica inferior se separa. Ésta se formula a una concentración de 0,2844 mol/kg y 7 % de trietanolamina total
Rendimiento aproximadamente 960 - 985 g.

Si la suspensión formada resulta ser demasiado espesa para poder agitarse, se puede añadir algo (la mitad) de los 50,6 g de trietanolamina a medio camino mediante la adición de los 100 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1), sin ningún detrimento.

b) El mismo proceso se lleva a cabo para el Agente Abrillantador Óptico (B1) y

c) los dos productos de a) y b) se mezclan en proporciones iguales para dar la Solución (S6).

Alternativamente, en vez de 1.000 g de la solución del agente abrillantador óptico (A1), primeramente se añaden 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) y luego 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (B1) y luego las dos se separan conjuntamente, de una manera análoga a la que se describe en el Ejemplo 3a), para dar la Solución (S7).

Alternativamente, la totalidad o la mitad del ácido se puede introducir al comienzo.

Nuevamente, se pueden usar los/las diferentes ácidos, aditivos y bases que antes se han enumerado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

a) 34,6 g de una solución acuosa de HCl (al 30 %)
350 g de hielo
450 g de agua desmineralizada se mezclan conjuntamente y a esto se le añaden lentamente durante aproximadamente 20 min.
1.000 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) en una concentración de 0,28 mol/kg se calientan previamente a 60ºC. Se forma una suspensión espesa pero agitable y la temperatura llega a aproximadamente 20ºC. Esto se filtra y la torta de prensa lavada con agua fría se acidifica a un pH de 1 con una cantidad mínima de HCl. La torta de prensa se comprime hasta quedar lo más seca que sea posible en el filtro y luego se vuelve a disolver en
400 g de agua desmineralizada y
50,6 g de trietanolamina. Se aplica un calentamiento para conseguir una disolución a aproximadamente 50ºC. Ésta se formula para dar 0,2844 mol/kg y 7 % de trietanolamina total.
Rendimiento aproximadamente 960 - 985 g
.

b) El mismo proceso se lleva a cabo para el Agente Abrillantador Óptico (B1) y

c) Los dos productos se mezclan en proporciones iguales para dar la Solución (S8).

De nuevo se pueden usar los/las diferentes ácidos, aditivos y bases que se señalan en los Ejemplos anteriores.

Similarmente, se añaden 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) y luego 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (B1) y luego las dos se aíslan y formulan conjuntamente de una manera análoga a la del Ejemplo 4a) para dar la Solución (S9).

Ejemplo 5

a) 1.198 g de agua desmineralizada
107,9 g de trietanolamina y
86,3 g de HCl al 30 % acuoso se mezclan conjuntamente. Esto desprende calor a aproximadamente 28ºC y se calienta adicionalmente a 35ºC. A esto se le añaden lentamente durante alrededor de 20 min
1.000 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) (= 0,2844 moles) precalentada a 60ºC. Se forma inicialmente un precipitado blando, que se funde para formar una emulsión cuando la temperatura llega a aproximadamente 42ºC, siendo de aproximadamente 45ºC la temperatura final alcanzada. Esto se agita a 45ºC durante 1 hora y luego se deja reposar durante 90 minutos sin agitar a 45ºC.
Esto se formula a 0,2844 mol/kg y 7% de trietanolamina total.
Rendimiento aproximadamente 960 - 985 g

b) El mismo proceso se lleva a cabo para el Agente Abrillantador Óptico (B1) y

c) ambos se mezclan en proporciones iguales para dar la Solución (S10).

De nuevo se pueden usar los/las diferentes ácidos, aditivos y bases que se señalan en los anteriores ejemplos.

Similarmente, se añaden 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) y luego 500 g de la solución del Agente Abrillantador Óptico (B1) y luego las dos (A2) y (B2) se separan conjuntamente y formulan conjuntamente de una manera análoga a la del Ejemplo 5a) para dar la Solución (S11).

Ejemplo 6

1.000 g de agua desmineralizada
1.000 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) (= 0,2844moles) y
1.000 g de una solución del Agente Abrillantador Óptico (B1) (= 0,2844 moles) se mezclan conjuntamente y se calientan a 50ºC
Esto se ultrafiltra a través de una membrana a lo largo de aproximadamente 8 horas con un caudal de permeación de aproximadamente 1 litro/hora. Una solución de
53,0 g de trietanolamina y
43,1 g de una solución de HCl en una concentración al 30 % en
660 g de agua desmineralizada se añade lentamente durante este periodo de tiempo.
Según se va añadiendo la solución de hidrocloruro de trietanolamina, la mezcla de agentes abrillantadores ópticos precipita provisionalmente pero se disuelve con rapidez. Si la mezcla de agentes abrillantadores ópticos permanece fuera del estado de solución, entonces se puede añadir una cantidad mínima de trietanolamina. También durante las 8 horas en las que el volumen total es mantenido constante con más cantidad de agua. El contenido de sodio y el contenido de cloruro se vigilan - cuando el contenido de iones de sodio es de 0,6 % o menos y el contenido de iones de cloruro es de 0,1 - 0,2 %, se deja que el volumen se reduzca hasta 1.750 ml.

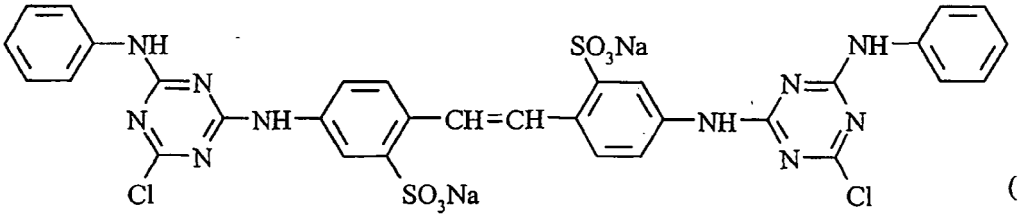
El producto obtenido es formulado a una concentración de los agentes abrillantadores ópticos de 0,244 mol/kg y 7 % de trietanolamina total.
Rendimiento aproximadamente 1.860 -1.930 g de la Solución (S12).

El mismo proceso se puede llevar a cabo para cada uno de los dos Agentes Abrillantadores Ópticos (A1) y (B1) por separado y luego se pueden mezclar posteriormente (A2) y (B2) en la forma de las soluciones producidas [= Solución (S13)].

De nuevo se pueden usar los/las diferentes ácidos, aditivos y bases que antes se han señalado.

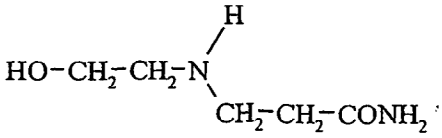
Ejemplo 7

A 8.333 g de una solución acuosa de 1 mol del compuesto de fórmula



(VI')

a 60ºC se le añaden 1,75 moles de dietanolamina (208,8 g de una solución al 88 % en agua) y luego se añaden 1,75 moles de una amina de fórmula



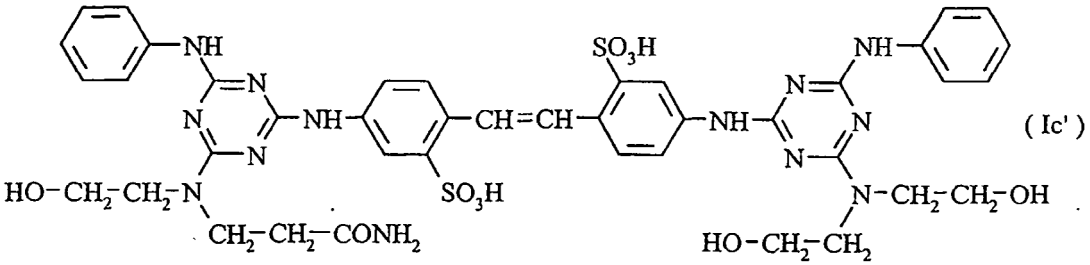
(IV')

(321 g de una solución al 72 % en agua). La mezcla se calienta a reflujo y se mantiene a reflujo durante 4 horas, mientras que se controla el valor del pH a 8,5-9,0, con la adición de cantidades mínimas de NaOH. Se forma un aceite según va avanzando la reacción. Se añaden 44,3 g de cloruro de sodio, y la mezcla se agita durante 10 minutos y luego se enfría a 90ºC con lenta agitación (la agitación es lo suficientemente lenta para impedir la aireación y la flotación del aceite). Se detiene la agitación y la mezcla se deja reposar durante 10 minutos. Se forman dos capas y la capa orgánica inferior se separa de la capa acuosa superior, que contiene sales, y se constituye a 28,44 mol/kg y se mantiene a 60ºC. Rendimiento aproximadamente 3.300 – 3.500 kg.

Siguiendo las condiciones que se exponen en el Ejemplo 5, se lleva a cabo una segunda separación. En un recipiente dispuesto por separado se mezclan 4.193 g de agua desmineralizada, 377,7 g de trietanolamina y 302,0 g de ácido clorhídrico al 30 %. Igual que antes, un desprendimiento de calor calienta la mezcla a aproximadamente 28ºC, y se aplica un calentamiento para llegar a 35ºC. La solución procedente de la primera etapa a 60ºC se añade

lentamente a esto, e igual que antes la temperatura sube lentamente hasta aproximadamente 42ºC al final de la adición. Se aplica un calentamiento adicional con lenta agitación de manera tal que el agente abrillantador óptico se funde y forma una emulsión. Se continua la agitación durante 1 hora y luego se detiene, y la mezcla se deja reposar durante 90 minutos y la fase oleosa se separa. El aceite se formula igual que anteriormente a una concentración de la mezcla de agentes abrillantadores ópticos de 0,2844 mol/kg y 7 % de trietanolamina total. Rendimiento aproximadamente 3.300 – 3.400 g de la solución (S14).

La mezcla de agentes abrillantadores ópticos que se ha formado es una mezcla de los dos Agentes Abrillantadores Ópticos (A2) y (B2) y de una tercera especie asimétrica nueva (C2) que en la forma del ácido libre corresponde a la fórmula



(Ic')

y se obtiene en la forma de sal mixta de sodio y trietanolamonio.

Ejemplo 8

Aquí cada uno de los Agentes Abrillantadores Ópticos (A2) y (B2) se sintetiza por separado por reacción del compuesto intermedio de fórmula (VI') con la amina de fórmula (IV') y con dietanolamina, en la presencia de trietanolamina.

a) Para 1 mol de la solución del Agente Abrillantador Óptico (A1) (3,52 kg de solución), 0,75 moles de trietanolamina (112 g) se requieren para la formación in situ de suficiente cantidad de trietanolamina · HCl durante la reacción de condensación. Una cantidad mínima de NaCl añadido estimula que se formen dos capas. La separación se lleva a cabo a 30ºC. Se pierde algo de trietanolamina · HCl (aproximadamente una cuarta parte de ella) en la capa acuosa.

b) El Agente Abrillantador Óptico (B1) se trata de una manera análoga.

c) Las dos capas orgánicas de fondo separadas se mezclan una con otra y la mezcla se formula a una concentración total de la mezcla de agentes abrillantadores ópticos de 0,2844 moles/kg y 7 % de trietanolamina total para dar la Solución (S15).

Los otros aditivos y las bases que ajustan el pH se prefieren en estas formulaciones, puesto que solamente se lleva a cabo una única separación para cada agente abrillantador.

Ejemplo de aplicación A

200 g de una suspensión de pasta papelera (2,5 % de una suspensión acuosa de una mezcla de 50 % de cada de unas pastas papeleras blanqueadas de madera blanda y de madera dura batidas hasta llegar a un grado de refino de aproximadamente 20ºSR) se dosifican dentro de un vaso de precipitados y se agitan, se añaden 40 % de una suspensión de material de carga y relleno (80 g de una suspensión de carbonato de calcio con 100 g/litro en agua) (típicamente Snowcall 60 de Croxton and Garry Ltd.). La suspensión se agita durante un minuto y se añade **p %** del primer producto del Ejemplo 1, es decir de la Solución (S1), (**p** = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 y 2; siendo referido **p %** a la pasta papelera seca y representando **p** = 0 la muestra en blanco, sin mezcla). Después de la adición, la mezcla se agita durante 0,5 minutos adicionales y luego se añade 1,7 % (3,4 g) de una cola neutra (típicamente una dispersión de 2,5 g de Aquapel 360X en agua - la Aquapel 360X es una suspensión de cola a base de un dímero de alquil-cetena procedente de Hercules Ltd.). Después de la adición de la cola, se puede añadir un agente auxiliar de la retención - típicamente Cartaretin PC. Luego la mezcla se diluye hasta llegar a un litro y la hoja de papel se forma en un aparato de laboratorio formador de hojas (básicamente éste es un cilindro con una tela metálica en el fondo - el cilindro se rellena parcialmente con agua, se añade la suspensión de pasta papelera, luego se insufla aire a través de ella para asegurar que la pasta papelera sea bien dispersada, luego se aplica un vacío y la suspensión de pasta papelera es impulsada a través de la tela metálica para dejar una hoja de papel, esta hoja se retira desde la tela, y

se prensa y seca). La hoja se deja en un armario con humedad para alcanzar el equilibrio y luego se mide el grado de blancura usando un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Los valores medidos muestran que con la mezcla de agentes abrillantadores ópticos se obtienen un alto grado de blancura y un elevado rendimiento. La COD y el contenido de nitrógeno de las aguas de retorno son muy bajas/os.

Ejemplo de aplicación B

200 g de una suspensión de pasta papelera (suspensión acuosa al 2,5 % de una mezcla de 50 % de cada de unas pastas papeleras blanqueadas de madera blanda y de madera dura batidas hasta llegar a un grado de refino de aproximadamente 20ºSR) se dosifican dentro de un vaso de precipitados y se agitan, y se añade 20 % de una suspensión de material de carga y relleno (40 g de una suspensión de arcilla caolín de 100 g/litro en agua) (típicamente China Clay grado B de EEC Ltd.). La suspensión se agita durante un minuto y se añade **p %** del primer producto del Ejemplo 1, es decir de la Solución (S1), (**p** = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 y 2; siendo referido **p %** a la pasta papelera seca y representando **p** = 0 la muestra en blanco, sin mezcla). Después de la adición, la mezcla se agita durante 5 minutos adicionalmente y luego se añade 2 % de una solución de cola de colofonia (típicamente "T size 22/30" de Hercules); la mezcla se agita durante 2 minutos adicionales y luego se añaden 3 ml de una solución de alumbre (50 g de alumbre en 1 litro de agua) y la mezcla se agita durante 2 minutos adicionales. Luego la mezcla se diluye hasta llegar a un litro y la hoja de papel se forma en un aparato de laboratorio formador de hojas. La hoja se deja en un armario con humedad para alcanzar el equilibrio y luego se mide el grado de blancura usando un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Los valores medidos muestran que con la mezcla de agentes abrillantadores ópticos se consiguen un alto grado de blancura y un elevado rendimiento. La COD y el contenido de nitrógeno de las aguas de retorno son muy bajas/os.

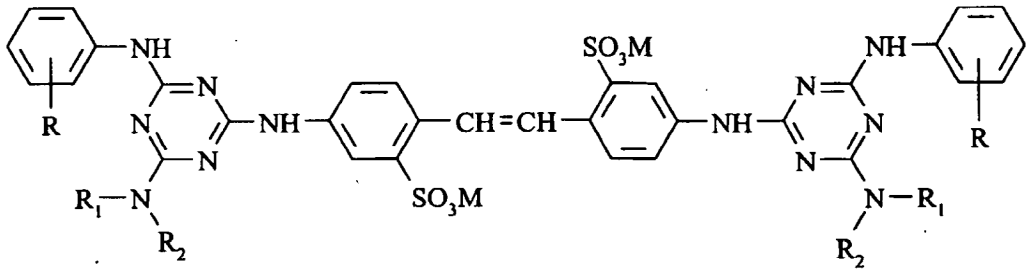
Ejemplo de aplicación C

Se prepara una composición de revestimiento que contiene 3.000 partes de greda (carbonato de calcio de alta pureza, blanco y fino, con una densidad según ISO 787/10 de 2,7, disponible comercialmente bajo el nombre registrado HYDROCARB OG de Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Suiza), 1.932 partes de agua, 18 partes de un agente dispersante catiónico y 600 partes de un látex (un copolímero de un látex de acrilato de n-butilo y de estireno de pH 7,5-8,5, disponible comercialmente bajo el nombre registrado ACRONAL S320D). Se añade con agitación a la composición de revestimiento una cantidad predeterminada del primer producto del Ejemplo 1, es decir de la Solución (S1), (0, 0,313, 0,625, 0,938, 1,25 y 1,875 mmol/kg referido a la mezcla de agentes abrillantadores ópticos), y el contenido de materiales sólidos se ajusta a 55 % mediante la adición de agua. La composición de revestimiento preparada de esta manera se aplica luego a una hoja de base de papel blanqueado encolado (con un dímero de alquilcetena convencional) en condiciones neutras de 75 g/m^2 comercial, usando un aplicador automático de barra con alambre enrollado, con un ajuste de velocidad normalizado y una carga normalizada sobre la barra. El papel revestido es secado durante 5 minutos a 70ºC en una corriente de aire caliente. El papel secado es dejado acondicionarse, luego se mide para determinar la blancura CIE en un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000 calibrado. Los valores medidos muestran que con la mezcla de agentes abrillantadores ópticos se consiguen un alto grado de blancura y un elevado rendimiento.

De una manera análoga a la del primer producto del Ejemplo 1 o Solución (S1), unas cantidades equivalentes de los productos adicionales del Ejemplo 1 y de los productos de cada uno de los Ejemplos 2-8 [en la forma de las Soluciones (S2) hasta (S15)] y de las formulaciones modificadas de cada uno de los Ejemplos 1-8 se emplean en los Ejemplos de aplicación A, B y C.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de agentes abrillantadores ópticos (W), que comprende un agente abrillantador óptico (A) de fórmula

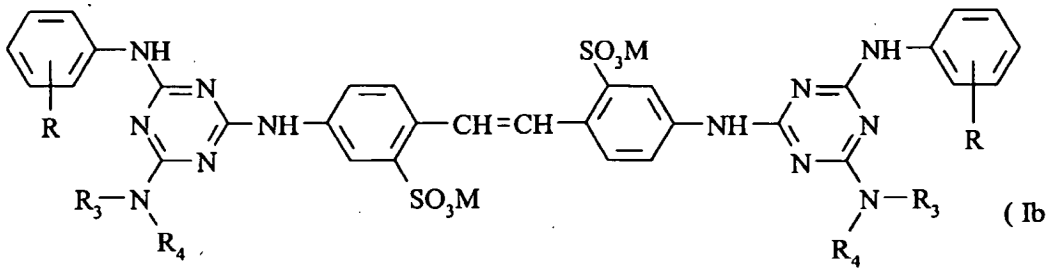


(Ia),

en la que

R significa hidrógeno,
R_1 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi,
R_2 es alquilo de C_{2-3} sustituido con carbamoílo, y
M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio,

y un agente abrillantador óptico (B) de fórmula

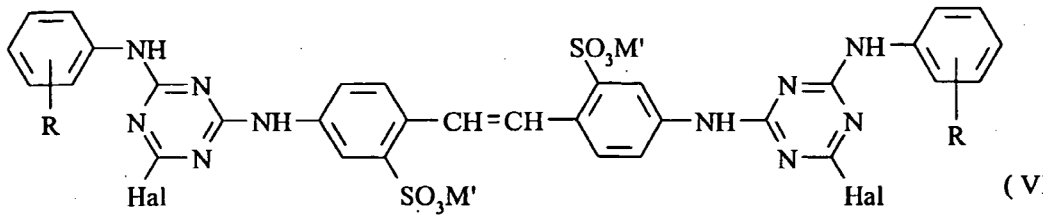


(Ib),

en la que

R significa hidrógeno,
R_3 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi,
R_4 es alquilo de C_{1-3} sin sustituir o alquilo de C_{2-3} sustituido con hidroxi, y
M es un catión de metal alcalino o un catión de amonio.

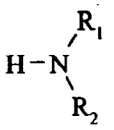
2. Procedimiento para la producción de una mezcla (W) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (A) se mezcla con (B) opcionalmente en la presencia de agua,
o un compuesto de fórmula



(VI),

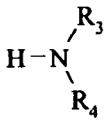
en la que

Hal significa halógeno
y **M'** significa un catión de metal alcalino,
se hace reaccionar con una mezcla de aminas de fórmulas



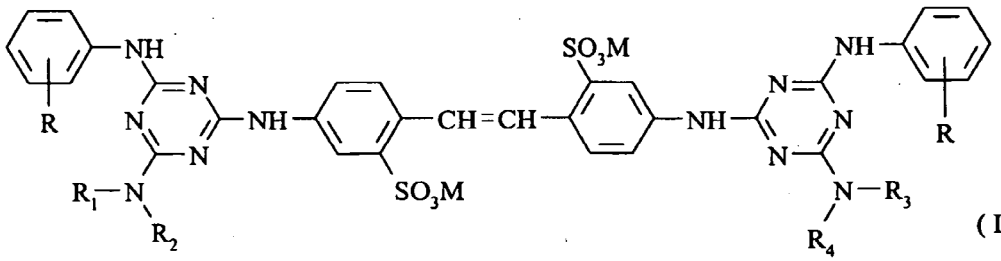
(III)

y



(IV)

con lo cual se forma una mezcla de los compuestos (A) y (B) de fórmulas (Ia) y (Ib) con un compuesto (C) de fórmula



(Ic)

3. Una mezcla (W) de acuerdo con la reivindicación 1, que es una mezcla de (A) y (B) o de (A), (B) y (C), en que (C) es tal como se ha definido en la reivindicación 2.

4. Una mezcla (W) de agentes abrillantadores ópticos (A) y (B) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 3, en la que los cationes en el significado de **M** se seleccionan entre

M_1 cationes de metales alcalinos y cationes de amonio sin sustituir

y **M_2** amonio, mono-, di- o trisustituido con alquilo de C_{1-4} y/o hidroxialquilo de C_{2-3}.

5. Una mezcla (W) de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, en la que los cationes **M_1** y **M_2** están presentes ambos como **M** en la mezcla.

6. Una composición concentrada acuosa (S) de una mezcla (W) de agentes abrillantadores ópticos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 hasta 5.

7. Una composición acuosa (S) de acuerdo con la reivindicación 6, que es una solución concentrada (S') en la que el contenido de electrólitos distintos de los que están implicados en la formación de sales en (A), (B) y - si está presente - (C), es de menos que 5 % en peso, referido al peso de (W).

8. Un procedimiento para la producción de una solución (S') de acuerdo con la reivindicación 7, en el que

a) una solución (S'') de (W) que contiene sales se desaliniza mediante filtración a través de membranas,

o b) la mezcla (W) se precipita en forma de un ácido por acidificación de una solución acuosa (S'') de (W) que contiene sales, con un ácido inorgánico fuerte, se separa y se vuelve a disolver en forma de una sal por reacción con la apropiada base o mezcla de bases,

o c) la solución (S'') de (W) se trata con una resina de intercambio de iones de carácter ácido o con una membrana de carácter ácido en la presencia de una amina que sea apropiada para introducir **M_2**,

o d) la mezcla (W) que contiene sales, se separa selectivamente en un sistema de dos fases líquidas L_1 y L_2, de las cuales L_1 es acuosa y disuelve a los electrólitos ajenos y L_2 es orgánica y contiene a (W) y puede contener una proporción secundaria de agua disuelta, y la fase L_2 que contiene a (W), desalinizada, se separa de la fase acuosa L_1 que contiene sales, o la mezcla (W) que contiene sales se disuelve selectivamente en un sistema de dos disolventes inmiscibles y la fase que contiene a (W), desalinizada, se separa de la fase que contiene sales,

o se combinan dos o más de las variantes a), b), c) y d) de procedimiento señaladas.

9. Un procedimiento para la producción de una mezcla seca desalinizada (W) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 hasta 5, en el que una solución desalinizada (S'), producida de acuerdo con la reivindicación 8, se seca para dar un polvo o granulado.

10. Una composición acuosa concentrada (S) de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, que contiene además uno o más aditivos para formulación (F).

11. Una composición acuosa concentrada (S) de acuerdo con la reivindicación 10, en la que (F) se selecciona entre
(F_1) un aditivo estabilizador,
(F_2) un agente antiespumante
y/o (F_3) un aditivo para la protección contra la acción deteriorante de los microorganismos.

12. Uso de una mezcla (W) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 3 hasta 5, opcionalmente en la forma de una composición concentrada acuosa (S) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6, 7 u 11, para abrillantar ópticamente a un substrato abrillantable con agentes abrillantadores ópticos aniónicos.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, para el abrillantamiento óptico de substratos celulósicos.

14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, para el abrillantamiento óptico de papel.