

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 941**

51 Int. Cl.:  
**D21H 17/66** (2006.01)  
**D21H 21/16** (2006.01)  
**D21H 21/30** (2006.01)  
**D21H 17/63** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09724105 .3**  
96 Fecha de presentación: **12.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2260145**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Composiciones mejoradas de abrillantamiento óptico**

30 Prioridad:  
**26.03.2008 EP 08102906**  
**10.12.2008 EP 08171223**  
**12.12.2008 EP 08171480**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.10.2012**

73 Titular/es:  
**Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:  
**JACKSON, Andrew Clive;**  
**PUDDIPHATT, David y**  
**KLEIN, Cédric**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 387 941 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones mejoradas de abrillantamiento óptico

La presente invención se refiere a sales mixtas de abrillantadores ópticos que comprenden  $Mg^{2+}$ , que proporcionan efectos excelentes de abrillantamiento óptico cuando se aplican a la superficie del papel.

**5 ANTECEDENTES**

Un alto nivel de blancura es un parámetro importante para el usuario final de los productos de papel. Las materias primas más importantes de la industria de fabricación del papel son celulosa, pasta de papel y lignina, que absorben naturalmente la luz azul y por consiguiente son de color amarillento e imparten un aspecto mate al papel. En la industria de fabricación del papel se utilizan abrillantadores ópticos para compensar la absorción de la luz azul por absorción de luz UV con una longitud de onda máxima de 350-360 nm y conversión de la misma en luz azul visible con una longitud de onda máxima de 440 nm.

10

En la fabricación del papel, los abrillantadores ópticos pueden añadirse sea al extremo húmedo de la máquina de papel, o a la superficie del papel, o en ambos puntos. En general, no es posible alcanzar los niveles de blancura requeridos de los papeles de calidad superior por adición en el extremo húmedo solo.

15

Un método común de adición de abrillantador óptico a la superficie del papel es por aplicación de una solución acuosa del abrillantador óptico en la prensa de encolado junto con un agente de encolado, típicamente un almidón natural o un almidón modificado enzimática o químicamente. Una hoja de papel preformada se hace pasar a través de un estrechamiento entre dos rodillos, estando inundado el estrechamiento de entrada con solución de encolado. El papel absorbe algo de la solución, eliminándose el resto en el estrechamiento.

20

Además de almidón y abrillantador óptico, la solución de encolado puede contener otros productos químicos destinados a proporcionar propiedades específicas. Éstos incluyen antiespumantes, emulsiones de cera, tintes, pigmentos y sales inorgánicas.

25

Con objeto de alcanzar niveles mayores de blancura, se han destinado esfuerzos considerables al desarrollo de nuevos abrillantadores ópticos. Véanse, por ejemplo, Japanese Kokai 62-106965, la Solicitud PCT WO 98/42685, la Patente US 5.873.913 y la Patente Europea 1.763.519.

GB 1.239.818 describe abrillantadores ópticos hexasulfonados derivados de triacilaminoestilbenos. Los ejemplos 1 a 6 describen sus sales de sodio. El magnesio se cita únicamente en una lista de posibles iones de carga opuesta para los abrillantadores ópticos hexasulfonados, y el almidón como componente en una composición de encolado de superficies se menciona también solamente en una lista de posibles agentes ligantes.

30

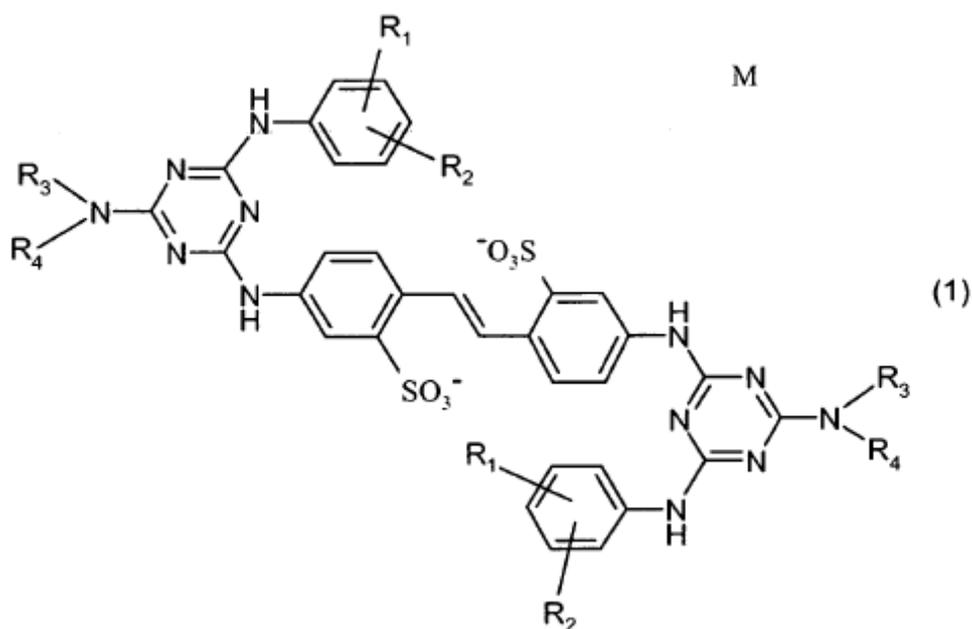
Persiste la demanda de medios más eficientes para la consecución de niveles altos de blancura en el papel.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

Sorprendentemente, se ha descubierto que los abrillantadores ópticos de fórmula (1) cuando se aplican a la superficie del papel, opcionalmente en combinación con sales de magnesio, en una composición de encolado con almidón, proporcionan efectos de blancura mejorados.

35

El objeto de la invención es un compuesto de fórmula (1),



en donde

R<sub>1</sub> es hidrógeno o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

R<sub>2</sub> es hidrógeno o SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

5 R<sub>3</sub> es hidrógeno, C<sub>1-4</sub> alquilo, C<sub>2-3</sub> hidroxialquilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN,

R<sub>4</sub> es C<sub>1-4</sub> alquilo, C<sub>2-3</sub> hidroxialquilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, bencilo, o

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> junto con el átomo de nitrógeno vecinal significan un anillo de morfolina, y en donde

M representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica en la fórmula (1), y es una combinación de Mg<sup>2+</sup> junto con al menos 1, preferiblemente 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, más preferiblemente 1, 2 ó 3, aún más preferiblemente 1 ó 2, cationes adicionales, seleccionándose los cationes adicionales del grupo constituido por H<sup>+</sup>, catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo distinto de Mg<sup>2+</sup>, amonio, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-di-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-mono-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, amonio que está mono-, di- o trisustituido con un radical C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> hidroxialquilo, y mezclas de los mismos.

15 La ratio molar del Mg<sup>2+</sup> al catión adicional en M está comprendida preferiblemente entre 0,01 a 99,99 y 99,99 a 0,01, más preferiblemente entre 20 a 80 y 99,99 a 0,01, y aún más preferiblemente entre 50 a 50 y 99,99 a 0,01.

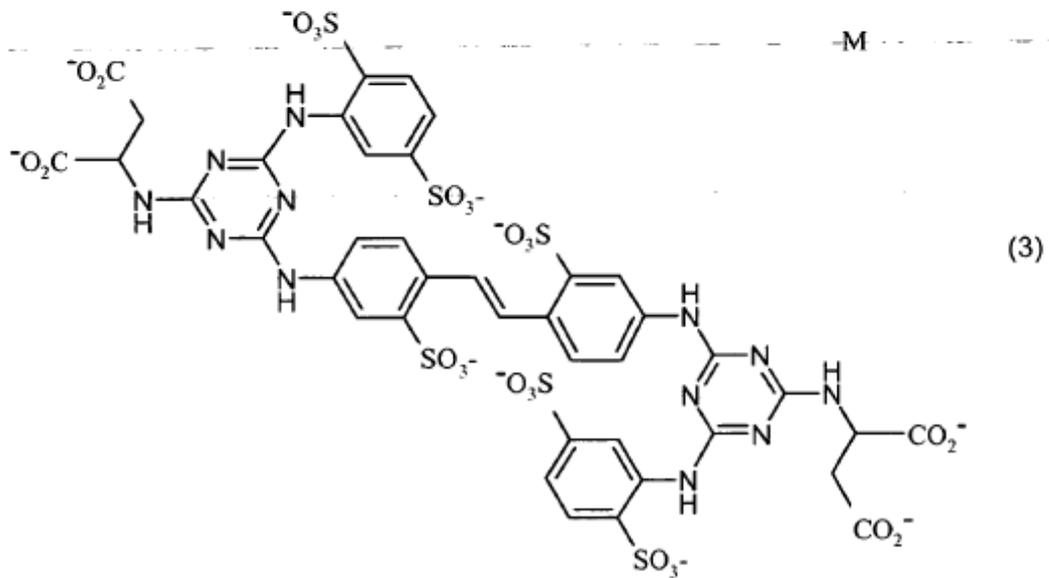
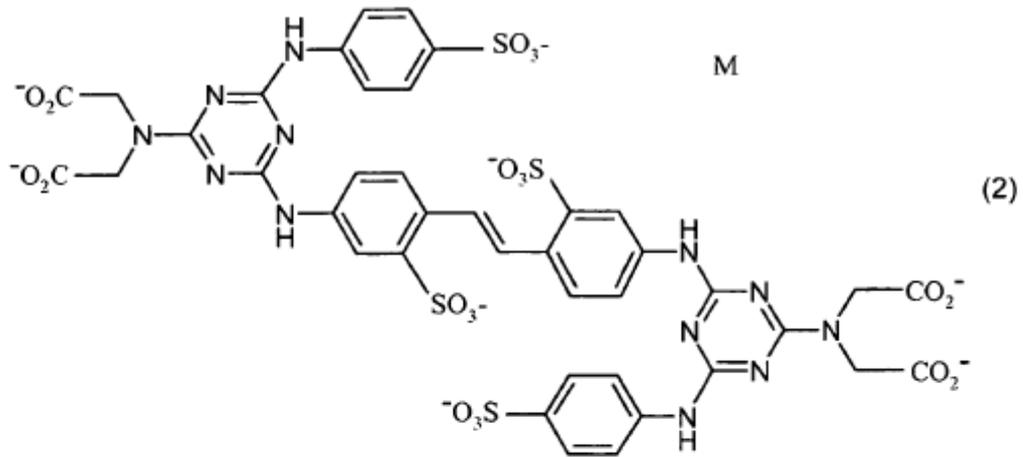
Un catión de metal alcalino es preferiblemente Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>.

Un catión de metal alcalinotérreo distinto de Mg<sup>2+</sup> es preferiblemente Ca<sup>2+</sup>.

Preferiblemente, el catión adicional en M se selecciona del grupo constituido por H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, N-metil-N,N-dietanolamonio, N,N-dimetil-N-etanolamonio, tri-etanolamonio, tri-isopropanolamonio y mezclas de los mismos.

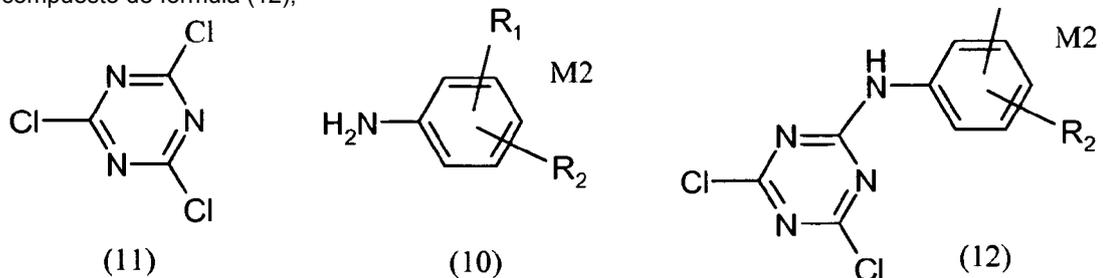
20 Compuestos preferidos de fórmula (1) son aquellos en los cuales R<sub>3</sub> representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, y R<sub>4</sub> representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-butilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o bencilo.

25 Los compuestos de fórmula (2) y (3) en los que M tiene la definición que se ha descrito arriba, asimismo en todas sus realizaciones preferidas, son ejemplos específicos para los compuestos de fórmula (1); los compuestos de fórmula (2) y (3) en los que M es una mezcla de Mg<sup>2+</sup> con Na<sup>+</sup> y/o K<sup>+</sup> son ejemplos específicos adicionales, pero la invención no está limitada a estos ejemplos específicos.

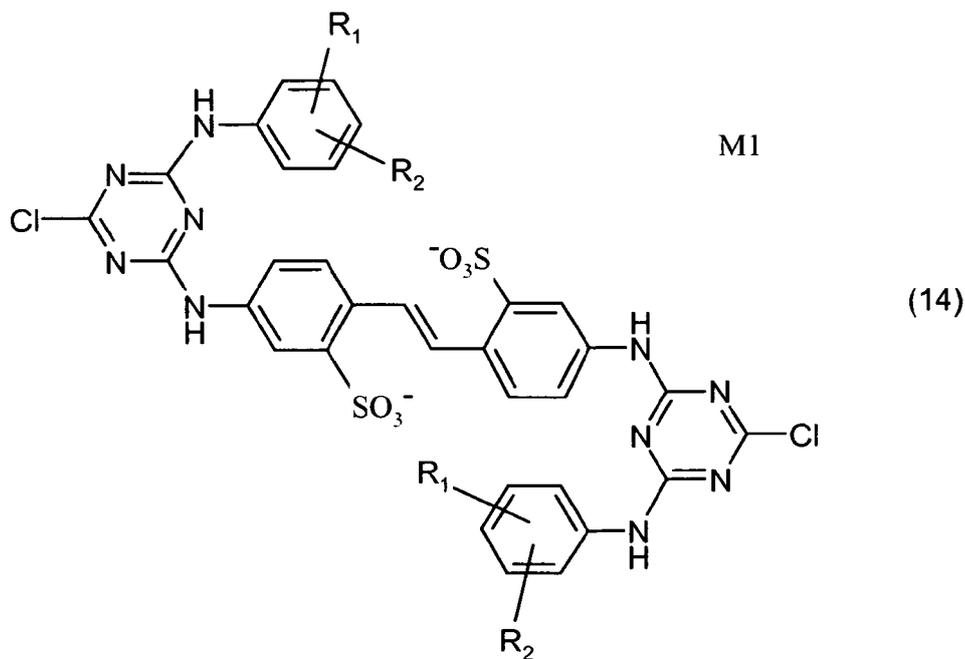
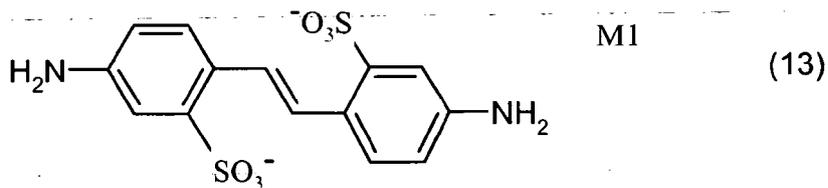


Un objeto adicional de la invención es un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1), caracterizado por una reacción A, que va seguida por una reacción B, que va seguida por una reacción C, en donde

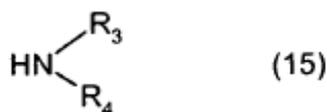
- 5 en la reacción A, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (10) con un compuesto de fórmula (11) para dar un compuesto de fórmula (12);



en la reacción B, un compuesto de fórmula (12) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (13) para dar un compuesto de fórmula (14);



y en la reacción C un compuesto de fórmula (14) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (15) para dar el compuesto de fórmula (1):



- 5  
 10  
 15
- teniendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> la definición que se ha descrito arriba, asimismo en todas sus realizaciones preferidas, M1 es idéntico o diferente en la fórmula (13) y (14) y representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica en estas fórmulas y es al menos un catión seleccionado del grupo constituido por H<sup>+</sup>, catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo distinto de magnesio, amonio, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-di-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-mono-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, amonio que está mono-, di- o trisustituido con un radical C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquilo y mezclas de los mismos, M2 es, independientemente uno de otro, idéntico o diferente en la fórmula (10) y (12) y representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica de estas fórmulas, en el caso de que R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub>, o a la vez R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> sean SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y tiene la misma definición que M1, con la salvedad de que al menos una de las reacciones A, B o C se efectúa en presencia del catión CAT, siendo el catión CAT Mg<sup>2+</sup>.

20

El catión CAT puede ser introducido en la reacción A, B y/o C por M1 en la fórmula (13) que comprende Mg<sup>2+</sup> y/o M2 en la fórmula (10) que comprende Mg<sup>2+</sup>, o por la adición de una sal de magnesio MS1 como componente adicional a la reacción A, B y/o C. La sal de magnesio MS1 se selecciona preferiblemente del grupo constituido por acetato de magnesio, bromuro de magnesio, cloruro de magnesio, formiato de magnesio, yoduro de magnesio, nitrato de magnesio, sulfato de magnesio, tiosulfato de magnesio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio y mezclas de los mismos; más preferiblemente, la sal de magnesio MS1 es hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio o tiosulfato de magnesio. Aún más preferiblemente, la sal de magnesio MS1 es hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio o tiosulfato de magnesio.

25 Una, dos o las tres reacciones A, B y C pueden llevarse a cabo en presencia de una sal de magnesio MS1.

Preferiblemente, M1 y M2, independientemente uno de otro, se seleccionan del grupo constituido por H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, N-metil-N,N-dietanolamonio, N,N-dimetil-N-etanolamonio, tri-etanolamonio, tri-isopropanolamonio y mezclas de los mismos; más preferiblemente, M1 y M2, con independencia uno de otro, se seleccionan del grupo

constituido por  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , y  $Mg^{2+}$ ; aún más preferiblemente, M1 y M2, con independencia uno de otro, se seleccionan del grupo constituido por  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Mg^{2+}$ .

5 Cada reacción A, B y C en la fórmula (10) y (12) preferiblemente en agua o en una mixtura de agua y disolvente orgánico no acuoso. Preferiblemente, el compuesto de fórmula (11) se suspende en agua, o el compuesto de fórmula (11) se disuelve en un disolvente.

Un disolvente preferible es acetona.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (11) se utiliza como una suspensión en agua.

Cada compuesto de fórmula (10), (13) y (15) puede utilizarse con o sin dilución; en el caso de dilución, los compuestos de fórmula (10), (13) o (15) se utilizan preferiblemente en forma de una solución o suspensión acuosa.

10 Preferiblemente, el compuesto de fórmula (10) se hace reaccionar en un exceso de 0 a 10% molar con respecto al compuesto de fórmula (11). Un equivalente molar de compuesto de fórmula (13) se hace reaccionar con dos equivalentes molares de compuesto de fórmula (12), preferiblemente en un exceso de 0 a 10% molar con respecto al compuesto de fórmula (12). Se hacen reaccionar dos equivalentes de compuesto de fórmula (15) con un equivalente molar de compuesto de fórmula (14); preferiblemente, el compuesto de fórmula (15) se hace reaccionar en un exceso de 0 a 30% molar con respecto al compuesto de fórmula (14).

15 Preferiblemente, cada reacción A, B y C se efectúa entre la presión atmosférica y 10 bares, más preferiblemente a la presión atmosférica.

En la reacción A, la temperatura de reacción es preferiblemente de  $-10$  a  $20^{\circ}C$ .

En la reacción B, la temperatura de reacción es preferiblemente de  $20$  a  $60^{\circ}C$ .

20 En la reacción C, la temperatura de reacción es preferiblemente de  $60$  a  $102^{\circ}C$ .

La reacción A se efectúa preferiblemente en condiciones de pH ácido a neutro, siendo más preferiblemente el pH de 2 a 7.

La reacción B se efectúa preferiblemente en condiciones débilmente ácidas a débilmente alcalinas, siendo más preferiblemente el pH de 4 a 8.

25 La reacción C se efectúa preferiblemente en condiciones débilmente ácidas a alcalinas, siendo más preferiblemente el pH de 5 a 11.

30 El pH de cada reacción A, B y C se controla generalmente por adición de una base adecuada, viniendo dictada la elección de la base por la composición deseada del producto. Bases preferidas se seleccionan del grupo constituido por aminas alifáticas terciarias e hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y mixturas de los mismos. Metales alcalinos y alcalinotérreos preferidos se seleccionan del grupo constituido por litio, sodio, potasio, calcio, y magnesio. Aminas alifáticas terciarias preferidas son N-metil-N,N-di-etanolamina, N,N-dimetil-N-etanolamina, tri-etanolamina y tri-isopropanolamina. En los casos en que se utiliza una combinación de dos o más bases diferentes, las bases pueden añadirse en cualquier orden, o al mismo tiempo. Más preferiblemente, para ajuste del pH se utiliza una sal básica de magnesio. Preferiblemente, la sal básica de magnesio se selecciona del grupo constituido por hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio y mixturas de los mismos; más preferiblemente, la sal básica de magnesio es hidróxido de magnesio.

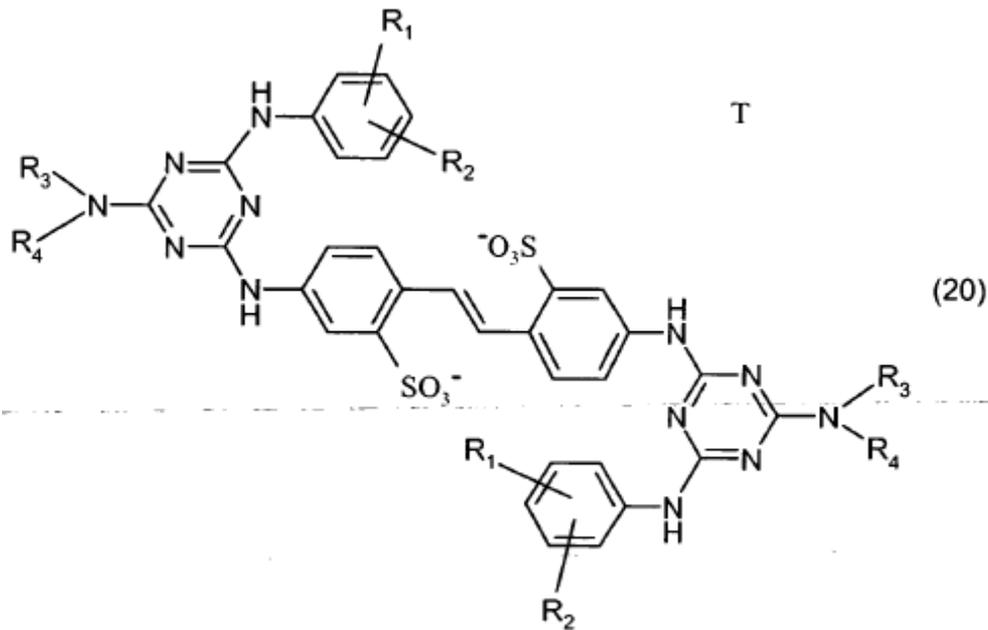
35 Preferiblemente, cuando se ha utilizado una sal básica de magnesio para ajustar el pH en una de las reacciones A y/o B, entonces en las reacciones consecutivas B y C o en la reacción consecutiva C respectivamente, la base para controlar el pH es también una sal básica de magnesio, y más preferiblemente es la misma sal básica de magnesio que se utilizó primeramente en la reacción A y/o B.

40 En el caso de que sea necesario ajustar el pH de la reacción utilizando ácido, los ácidos preferibles se seleccionan del grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido acético.

Las soluciones que contienen uno o más compuestos de fórmula general (1) pueden desalarse opcionalmente por filtración a través de membranas.

45 El proceso de filtración a través de membranas es preferiblemente el de ultrafiltración. Preferiblemente, se utilizan membranas de película fina. Preferiblemente, la membrana está hecha de polisulfona, poli(fluoruro de vinilideno) o acetato de celulosa.

50 Un objeto adicional de la invención es un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1), caracterizado porque se mezcla un compuesto de fórmula (20) con un componente b), que es una sal de magnesio MS2, en medio acuoso;



en donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen la definición que se ha descrito arriba, asimismo en todas sus realizaciones preferidas;

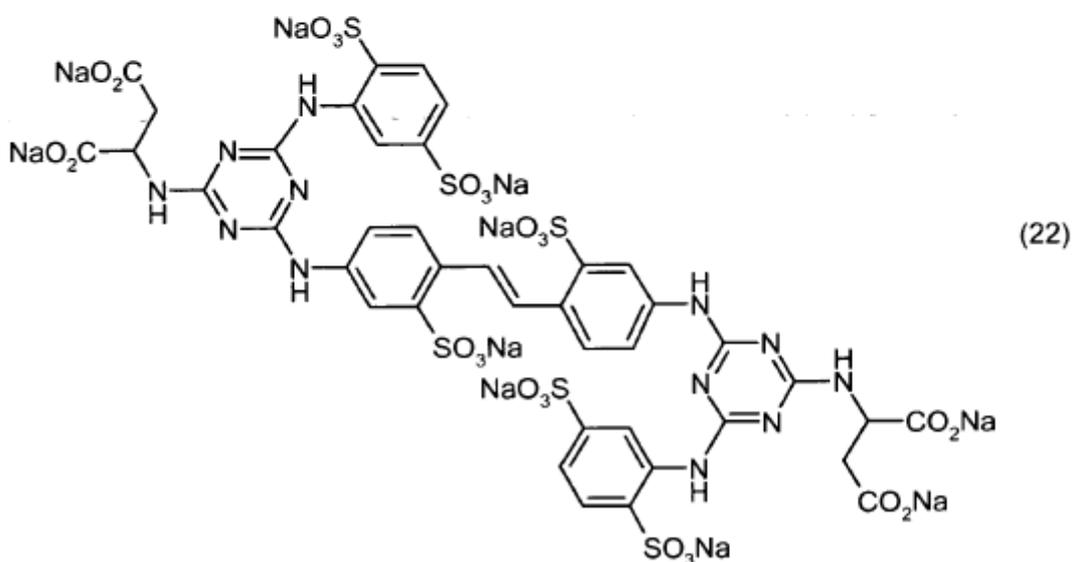
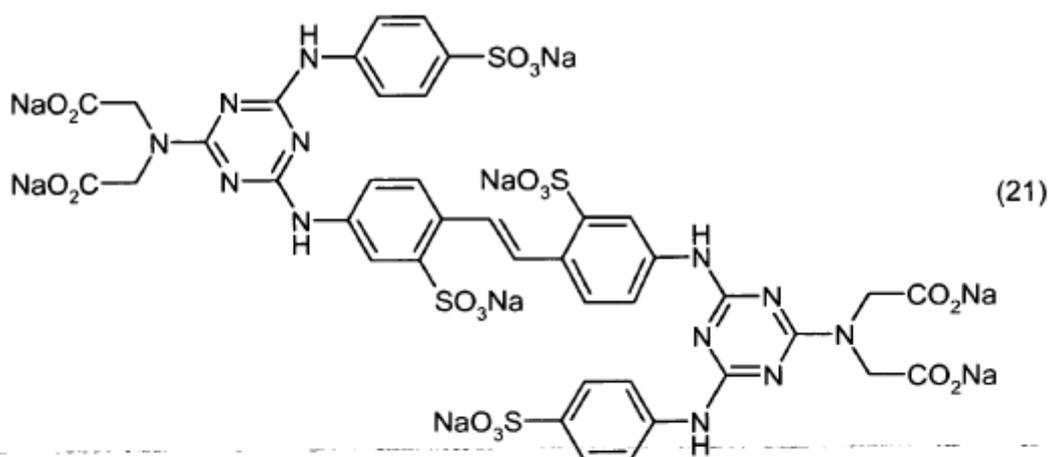
y en donde

- 5 T equilibra la carga aniónica y representa el equivalente estequiométrico requerido de un catión seleccionado del grupo constituido por H<sup>+</sup>, catión de metal alcalino, amonio, mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-di-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-mono-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquil-amonio, amonio que está mono-, di- o trisustituido con un radical C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-hidroxialquilo y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la mezcla se realiza en solución acuosa.

- 10 Preferiblemente,  
t equilibra la carga aniónica y es un catión seleccionado del grupo constituido por H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, amonio, N-metil-N,N-di-etanolamónio, N,N-dimetil-N-etanolamónio, tri-etanolamónio, tri-isopropanolamónio y mezclas de los mismos.

- 15 Los compuestos de fórmula (21) y (22) son ejemplos específicos de los compuestos de fórmula (20), pero la invención no se limita a estos ejemplos específicos.



5 La sal de magnesio MS2 se selecciona del grupo constituido por acetato de magnesio, bromuro de magnesio, cloruro de magnesio, formiato de magnesio, yoduro de magnesio, nitrato de magnesio, sulfato de magnesio y tiosulfato de magnesio. Preferiblemente, la sal de magnesio es cloruro de magnesio, sulfato de magnesio o tiosulfato de magnesio. Aún más preferiblemente, la sal de magnesio es cloruro de magnesio o tiosulfato de magnesio.

Preferiblemente, la temperatura de mezcla es de 0 a 100°C.

Preferiblemente, la mezcla se realiza a la presión atmosférica.

Preferiblemente, el tiempo de mezcla es de 5 segundos a 24 horas.

10 Preferiblemente, además de agua pueden estar presentes disolventes orgánicos adicionales; más preferiblemente, los disolventes orgánicos se seleccionan del grupo constituido por alcoholes C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub> y acetona.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (20) se utiliza en una concentración de 0,01 g/l a 20 g/l para la mezcla.

Preferiblemente, en el medio acuoso están presentes 0,1 a 50, más preferiblemente 0,1 a 45, aún más preferiblemente 0,1 a 40, especialmente 0,1 a 15, y más especialmente 0,15 a 10 partes de componente (b) en el medio acuoso por parte de componente de fórmula (20).

15 Objeto adicional de la invención es el uso de un compuesto de fórmula (20) para la preparación de un compuesto de fórmula (1).

Objeto adicional de la invención es el uso del compuesto de fórmula (1) en composiciones de encolado para abrillanado del papel, preferiblemente en la prensa de encolado.

Preferiblemente, la composición de encolado es una composición acuosa.

Para el tratamiento del papel en la prensa de encolado, pueden utilizarse composiciones de encolado que contienen 0,2 a 30, preferiblemente 1 a 15 gramos por litro del compuesto de fórmula (1).

La composición de encolado contiene también uno o más agentes ligantes, preferiblemente 1, 2, 3, 4, ó 5 agentes ligantes, más preferiblemente 1, 2 ó 3, y aún más preferiblemente 1 ó 2 agentes ligantes.

- 5 La composición de encolado contiene el agente ligante preferiblemente en una concentración de 2 a 15% en peso con preferencia, basada en el peso total de la composición de encolado. El pH está comprendido típicamente en el intervalo de 5 a 9, preferiblemente 6 a 8.

10 El agente ligante se selecciona preferiblemente del grupo constituido por almidón, gelatina, alginatos de metal alcalino, caseína, cola de piel, proteína, derivados de celulosa, por ejemplo hidroxietilcelulosa o carboximetilcelulosa, poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), poliacrilatos, copolímero saponificado de acetato de vinilo y anhídrido maleico, y mixturas de los mismos. Más preferiblemente, el agente ligante es almidón, poli(alcohol vinílico), carbometilcelulosa o mixturas de los mismos.

15 El agente ligante o cola es aún más preferiblemente almidón. Más preferiblemente, el almidón se selecciona del grupo constituido por almidón natural, almidón modificado enzimáticamente y almidón modificado químicamente. Los almidones modificados son preferiblemente almidón oxidado, almidón hidroxietilado o almidón acetilado. El almidón natural es preferiblemente un almidón aniónico, un almidón catiónico, o un almidón anfótero. Si bien la fuente de almidón puede ser cualquiera, preferiblemente las fuentes de almidón son maíz común, trigo, patata, arroz, maíz dulce, tapioca o sagú. Como agente ligante secundario se utilizan preferiblemente poli(alcohol vinílico) y/o carboximetilcelulosa.

20 Además del compuesto de fórmula (1), el agente ligante y usualmente agua, la composición de encolado puede comprender sub-productos formados durante la preparación del compuesto de fórmula (1) así como otros aditivos de papel convencionales. Ejemplos de tales aditivos de papel son anticongelantes, biocidas, antiespumantes, emulsiones de cera, tintes, sales inorgánicas, adyuvantes de solubilización, conservantes, agentes complejantes, espesantes, agentes de encolado de superficie, reticuladores, pigmentos, resinas especiales, etc, y mixturas de los mismos.

- 25 Un objeto adicional de la invención es un proceso para el abrillantamiento óptico del papel que comprende los pasos de  
 a) aplicar al papel una composición de encolado que comprende el compuesto de fórmula (1),  
 b) secar el papel tratado.

30 Preferiblemente, se añade a la composición de encolado un antiespumante, una emulsión de cera, un tinte y/o un pigmento.

## EJEMPLOS

El contenido de cationes se determinó por electroforesis capilar.

Los ejemplos que siguen explicarán la presente invención con mayor detalle sin limitar el alcance reivindicado. Si no se indica otra cosa, "%" y "partes" se entienden en peso.

### 35 EJEMPLO 1

Se preparan composiciones de encolado por adición de un abrillantador óptico de fórmula (21) en una cantidad tal que se alcanza un intervalo de concentraciones finales de 2,5 a 12,5 g/l de abrillantador óptico, a una solución acuosa agitada de cloruro de magnesio (la concentración final es 8 g/l) y un almidón de patata aniónico oxidado (Perfec-tamyl A4692 de AVEBE B.A.) (la concentración final es 50 g/l) a 70°C.

40 La solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles de una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano. El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Elrepho.

45 El ejemplo se repite tanto en ausencia de cloruro de magnesio, es decir estando presente únicamente la sal de sodio del abrillantador óptico, como con el cloruro de magnesio reemplazado por una cantidad equivalente de cloruro de calcio.

50 Los resultados se resumen en la Tabla 1, y demuestran claramente la ventaja de la utilización de cloruro de magnesio sobre el uso de cloruro de calcio y sobre el uso exclusivo de la sal de sodio del abrillantador óptico a fin de alcanzar niveles superiores de blancura. La naturaleza sorprendente de la invención se ilustra adicionalmente por la observación de que las sales cloruro de otros iones metálicos divalentes del Grupo II, tales como cloruro de calcio, tienen incluso un impacto negativo sobre el efecto blanqueante del abrillantador óptico.

TABLA 1

Compuesto de fórmula (21) (g/l)	Cloruro de Magnesio (g/l)	Cloruro de Calcio (g/l)	Blancura CIE
0	0	0	104,6
0	8	0	104,7
0	0	8	104,8
2,5	0	0	122,3
2,5	8	0	126,7
2,5	0	8	123,4
5,0	0	0	128,3
5,0	8	0	133,1
5,0	0	8	128,0
7,5	0	0	129,8
7,5	8	0	133,7
7,5	0	8	128,6
10,0	0	0	131,1
10,0	8	0	134,5
10,0	0	8	128,2
12,5	0	0	130,6
12,5	8	0	134,2
12,5	0	8	127,3

## EJEMPLO 2

5 Se preparan soluciones de encolado por adición de un abrillantador óptico de fórmula (22) en tal cantidad que se alcanza un intervalo de concentraciones finales de 2,0 a 10,0 g/l de abrillantador óptico, a una solución acuosa agitada de cloruro de magnesio (la concentración final es 8 g/l) y un almidón de patata aniónico oxidado (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) (concentración final 50 g/l) a 60°C.

10 La solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles de una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano. El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Elrepho.

El ejemplo se repite tanto en ausencia de cloruro de magnesio, como con el cloruro de magnesio reemplazado por una cantidad equivalente de cloruro de calcio.

15 Los resultados se resumen en la Tabla 2, y demuestran claramente la ventaja de la utilización de cloruro de magnesio para alcanzar niveles superiores de blancura en comparación con el caso en que el abrillantador óptico está presente únicamente como la sal de sodio.

TABLA 2

Compuesto de fórmula (22) (g/l)	Cloruro de Magnesio (g/l)	Cloruro de Calcio (g/l)	Blancura CIE
0	0	0	104,6
0	8	0	104,7
0	0	8	104,8
2,0	0	0	119,2
2,0	8	0	122,5
2,0	0	8	121,5
4,0	0	0	127,2
4,0	8	0	131,1
4,0	0	8	127,9
6,0	0	0	131,1
6,0	8	0	135,4
6,0	0	8	131,6
8,0	0	0	133,7
8,0	8	0	138,1
8,0	0	8	133,5
10,0	0	0	136,0
10,0	8	0	139,7
10,0	0	8	134,7

**EJEMPLO 3**

5 Se preparan composiciones de encolado por adición de un abrillantador óptico de fórmula (22) en tal cantidad que se alcanza un intervalo de concentraciones finales de 0 a 12,5 g/l de abrillantador óptico, a una solución acuosa agitada de cloruro de magnesio (las concentraciones finales son 6,25 y 12,5 g/l) y un almidón de maíz común aniónico oxidado (concentración final 50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. Cada solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles de una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano.

10 El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Auto Elrepho. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

**EJEMPLO 4**

15 Se preparan composiciones de encolado por adición de un abrillantador óptico de fórmula (22) en una cantidad tal que se alcanza un intervalo de concentraciones finales de 0 a 12,5 g/l de abrillantador óptico, a una solución acuosa agitada de tiosulfato de magnesio hexahidratado (las concentraciones finales son 10 y 20 g/l) y un almidón de maíz común aniónico oxidado (concentración final 50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. La solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles de una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano.

20 El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Auto Elrepho. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

		Blancura CIE			
Compuesto de fórmula (22) (g/l)	Sin sal de Mg, es decir, con sal de Na sólo	Sal de magnesio añadida			
		Cloruro de magnesio (g/l) (ejemplo 3)		Tiosulfato de magnesio hexahidratado (g/l) (ejemplo 4)	
		6,25	12,5	10,0	20,0
0	102,8	102,9	103,5	102,2	102,7
2,5	119,6	122,4	125,5	125,1	123,6
5,0	128,9	131,1	132,5	132,9	132,7
7,5	135,1	136,3	137,9	137,7	137,9
10,0	139,2	140,9	141,4	141,1	141,0
12,5	141,1	142,3	142,8	142,4	142,4

Los resultados demuestran claramente la ventaja de la utilización de cloruro de magnesio o tiosulfato de magnesio para alcanzar niveles mayores de blancura en comparación con el caso en el que abrillantador óptico está presente únicamente como la sal de sodio.

#### EJEMPLO 5

Se añaden 115,6 partes de sal monosódica de ácido anilina-2,5-disulfónico a 74,5 partes de cloruro cianúrico en 400 partes de hielo y 300 partes de agua. El pH de la reacción se mantiene entre aproximadamente 4 y 5 por adición gota a gota de una solución acuosa de NaOH de concentración aproximada 30% mientras se mantiene la temperatura por debajo de 10°C utilizando un baño externo hielo/agua. Una vez completada la reacción, la temperatura se incrementa gradualmente a 30°C utilizando un sistema de calentamiento externo y se añaden 74,1 partes de ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico. La mezcla resultante se calienta a 50-60°C mientras se mantiene el pH entre aproximadamente 5 y 7 por adición gota a gota de una solución acuosa de NaOH de concentración aproximada 30% hasta que se completa la reacción. Se añaden luego 63,8 partes de ácido aspártico seguidas por 89,8 partes de hidróxido de magnesio, y la lechada resultante se calienta a 90-95°C hasta que se completa la reacción. La temperatura se reduce gradualmente hasta la temperatura ambiente y las materias insolubles se separan por filtración. La concentración final se ajustó a 0,125 moles de compuesto de fórmula (3) por kg de solución, para cuyo propósito se añadió o se separó agua por destilación. En este caso, M está compuesto por una mezcla de cationes sodio y magnesio.

#### EJEMPLO 6

Se añaden 115,6 partes de sal monosódica de ácido anilina-2,5-disulfónico a 74,5 partes de cloruro cianúrico en 400 partes de hielo y 300 partes de agua. Se añaden 26,8 partes de hidróxido de magnesio mientras se mantiene la temperatura por debajo de 10°C utilizando un baño externo de hielo/agua. Una vez completada la reacción, la temperatura se aumenta gradualmente hasta 30°C utilizando un sistema de calentamiento externo. Se añaden 25,7 partes de hidróxido de magnesio, seguido por 74,1 partes de ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico. La mezcla resultante se calienta a 50-60°C hasta que se completa la reacción. Se añaden luego 63,8 partes de ácido aspártico y 100 partes de agua seguidos por 89,8 partes de hidróxido de magnesio y la lechada resultante se calienta a 90-95°C hasta que se completa la reacción. La temperatura se reduce gradualmente hasta la temperatura ambiente y las materias insolubles se separan por filtración. La concentración final se ajustó a 0,125 moles de compuesto de fórmula (3) por kg de solución utilizando espectroscopia UV, para cuyo propósito se añadió agua o se separó por destilación. En este caso M está compuesto de una mezcla de cationes sodio y magnesio.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 7

Se prepara una solución de abrillantamiento óptico 7 comparativa por disolución del compuesto de fórmula (22) en agua con una concentración final de 0,125 moles/kg.

**EJEMPLO 8**

Se preparan composiciones de encolado por adición de una solución acuosa de un abrillantador óptico, preparado de acuerdo con el ejemplo 5, en tal cantidad que se alcanzan concentraciones finales de 0 a 80 g/l de la solución acuosa del abrillantador óptico, preparada de acuerdo con el ejemplo 5, a una solución acuosa agitada de un almidón de patata aniónico oxidado (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) (concentración final 50 g/l) a 60°C. Cada solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles de una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano.

El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Auto Elrepho. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

**EJEMPLO 9**

Se preparan soluciones de encolado por adición de una solución acuosa de un abrillantador óptico preparado de acuerdo con el ejemplo 6, en una cantidad tal que se alcanzan concentraciones finales de 0 a 80 g/l de la solución acuosa del abrillantador óptico, preparado de acuerdo con el ejemplo 6, a una solución acuosa agitada de un almidón de patata aniónico oxidado (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) (concentración final 50 g/l) a 60°C. Cada solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles en una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano.

El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Auto Elrepho. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

**EJEMPLO COMPARATIVO 10**

Se preparan composiciones de encolado por adición de una solución acuosa de un abrillantador óptico preparado de acuerdo con el ejemplo 7, en tal cantidad que se alcanzan concentraciones finales de 0 a 80 g/l de la solución acuosa del abrillantador óptico, preparado de acuerdo con el ejemplo 6, a una solución acuosa agitada de un almidón de patata aniónico oxidado (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) (concentración final 50 g/l) a 60°C. Cada solución de encolado se deja enfriar, se vierte luego entre los rodillos móviles en una prensa de encolado de laboratorio y se aplica a una hoja base de papel comercial AKD (dímero de alquil-cetena) de 75 g/m<sup>2</sup>, encolada y blanqueada. El papel tratado se seca durante 5 minutos a 70°C en un secador de lecho plano.

El papel secado se deja acondicionar, y se mide luego respecto a blancura CIE en un espectrofotómetro calibrado Auto Elrepho. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

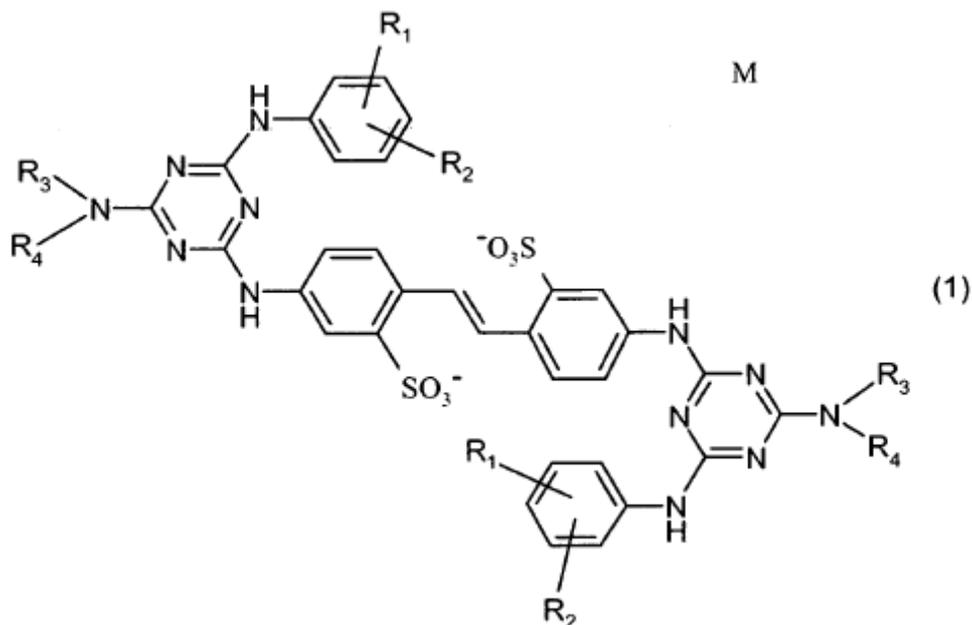
**TABLA 4**

Concentración de la solución de abrillantamiento óptico (g/l)	Blancura CIE		
	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo de aplicación comparativo 10
0	101,5	101,5	101,5
10	119,5	119,6	119,2
20	127,4	128,4	126,7
40	133,6	135,0	132,6
60	137,1	138,6	135,8
80	138,2	140,2	136,8

Los resultados demuestran claramente la ventaja de utilizar una sal mixta de un abrillantador óptico que comprende catión magnesio.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (1),



en donde

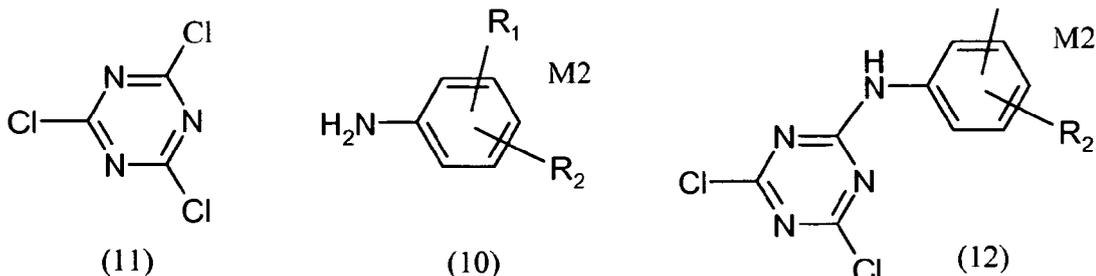
- 5  $R_1$  es hidrógeno o  $SO_3^-$ ,  
 $R_2$  es hidrógeno o  $SO_3^-$ ,  
 $R_3$  es hidrógeno,  $C_{1-4}$  alquilo,  $C_{2-3}$  hidroxialquilo,  $CH_2CO_2^-$ ,  $CH_2CH_2CONH_2$  o  $CH_2CH_2CN$ ,  
 $R_4$  es  $C_{1-4}$  alquilo,  $C_{2-3}$  hidroxialquilo,  $CH_2CO_2^-$ ,  $CH(CO_2^-)CH_2CO_2^-$  o  $CH(CO_2^-)CH_2CH_2CO_2^-$ , bencilo, o  
10  $R_3$  y  $R_4$  junto con el átomo de nitrógeno vecinal significan un anillo de morfolina, y en donde  
M representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica en la fórmula  
(1), y es una combinación de  $Mg^{2+}$  junto con al menos 1, preferiblemente 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, más preferiblemen-  
te 1, 2 ó 3, aún más preferiblemente 1 ó 2, cationes adicionales, seleccionándose los cationes adicionales del  
grupo constituido por  $H^+$ , catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo distinto de  $Mg^{2+}$ , amonio,  
15 mono- $C_{1-4}$ -alquil-di- $C_{2-3}$ -hidroxialquil-amonio, di- $C_{1-4}$ -alquil-mono- $C_{2-3}$ -hidroxialquil-amonio, amonio que  
está mono-, di- o trisustituido con un radical  $C_{2-3}$  hidroxialquilo, y mezclas de los mismos.

2. Compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, en donde  
 $R_3$  representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $CH_2CO_2^-$ ,  
 $CH_2CH_2CONH_2$  o  $CH_2CH_2CN$ ;

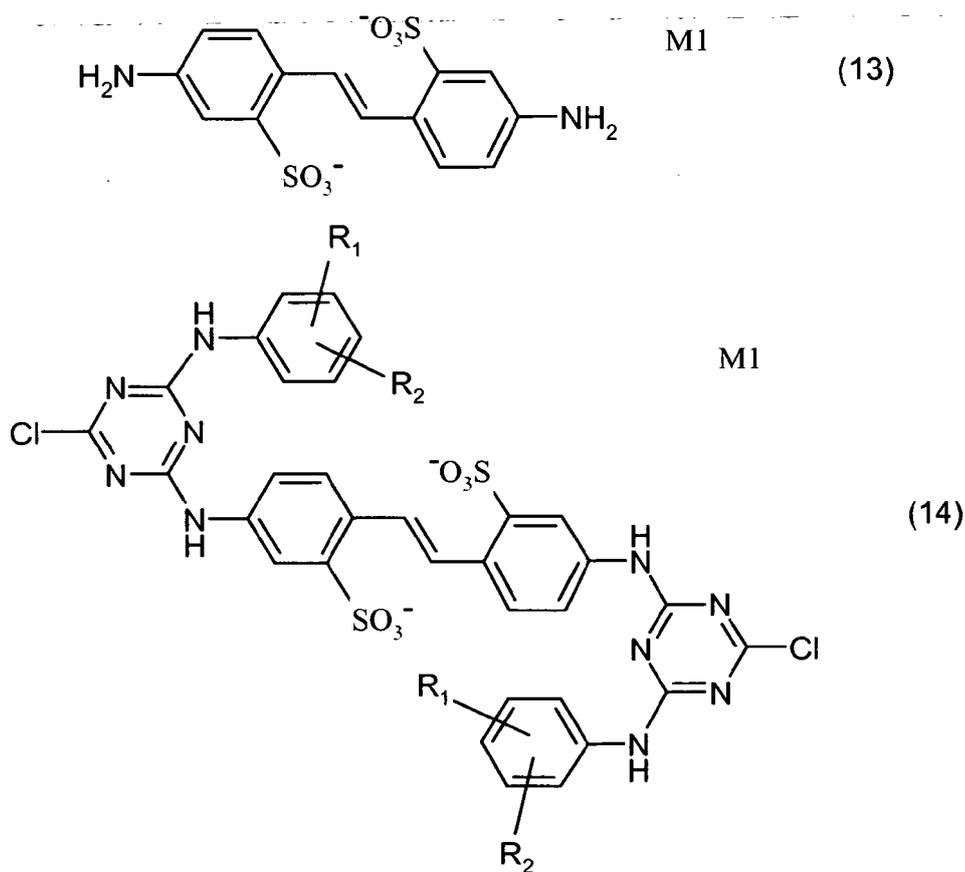
20  $R_4$  representa, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-butilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $CH_2CO_2^-$ ,  $CH(CO_2^-)$   
 $CH_2CO_2^-$ ,  $CH(CO_2^-)CH_2CH_2CO_2^-$  o bencilo.

3. Proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, caracteri-  
zado por una reacción A, que va seguida por una reacción B, que va seguida por una reacción C,  
en donde

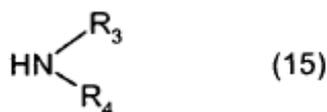
25 en la reacción A, un compuesto de fórmula (10) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (11) para dar un  
compuesto de fórmula (12):



en la reacción B, un compuesto de fórmula (12) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (13) para dar un  
compuesto de fórmula (14);

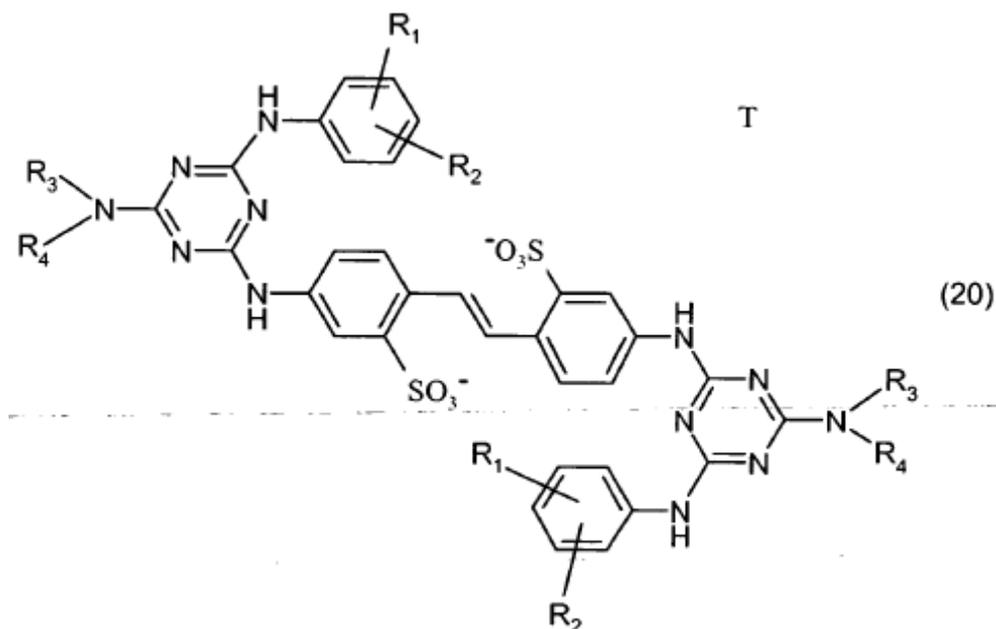


y en la reacción C un compuesto de fórmula (14) se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (15) para dar el compuesto de fórmula (1):



- 5 siendo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  como se define en la reivindicación 1;
- M1 es idéntico o diferente en la fórmula (13) y (14) y representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica en estas fórmulas y es al menos un catión seleccionado del grupo constituido por  $H^+$ , catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo distinto de magnesio, amonio, mono- $C_1$ - $C_4$ -alquil-di- $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquil-amonio, di- $C_1$ - $C_4$ -alquil-mono- $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquil-amonio, amonio que está mono-, di- o trisustituido con un radical  $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquilo y mezclas de los mismos,
- 10 M2 es, independientemente uno de otro, idéntico o diferente en la fórmula (10) y (12) y representa el equivalente catiónico estequiométrico requerido para equilibrar la carga aniónica de estas fórmulas, en el caso de que  $R_1$  o  $R_2$ , o a la vez  $R_1$  y  $R_2$  sean  $SO_3^-$ , y tiene la misma definición que M1,
- 15 con la salvedad de que al menos una de las reacciones A, B o C se efectúa en presencia del catión CAT, siendo el catión CAT  $Mg^{2+}$ .

4. Proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, caracterizado por mezclar un compuesto de fórmula (20) con un componente d), que es una sal de magnesio MS2, en medio acuoso:



en donde

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen la definición de acuerdo con la reivindicación 1;

y en donde

- 5 T equilibra la carga aniónica y representa el equivalente estequiométrico requerido de un catión seleccionado del grupo constituido por  $H^+$ , catión de metal alcalino, amonio, mono- $C_1$ - $C_4$ -alquil-di- $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquil-amonio, di- $C_1$ - $C_4$ -alquil-mono- $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquil-amonio, amonio que está mono-, di- o trisustituido con un radical  $C_2$ - $C_3$ -hidroxialquilo y mezclas de los mismos.
- 10 5. Proceso como se define en la reivindicación 4 para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, en donde la sal de magnesio MS2 se selecciona del grupo constituido por acetato de magnesio, bromuro de magnesio, cloruro de magnesio, formiato de magnesio, yoduro de magnesio, nitrato de magnesio, sulfato de magnesio y tiosulfato de magnesio.
6. Proceso como se define en la reivindicación 4 ó 5 para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, en donde la mezcla se realiza en solución acuosa.
- 15 7. Uso de un compuesto de fórmula (20) como se define en la reivindicación 4 para la preparación de un compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1.
8. Uso del compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1 en composiciones de encolado para abrillantamiento del papel.
9. Proceso para abrillantamiento óptico del papel que comprende los pasos de:
- 20 a) aplicar una composición de encolado que comprende el compuesto de fórmula (1) como se define en la reivindicación 1 al papel,
- b) secar el papel tratado.