

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 615**

51 Int. Cl.:

**C07D 403/14** (2006.01)

**D21H 21/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2005 E 05761654 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1761523**

54 Título: **Uso de blanqueadores de triacínilo flavonato**

30 Prioridad:

**28.06.2004 DE 102004031101**

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

**29.02.2016**

73 Titular/es:

**BLANKOPHOR GMBH & CO. KG (100.0%)  
Schulstrasse 3  
49577 Ankum, DE**

72 Inventor/es:

**GIESECKE, HEINZ;  
GOTTSCHALK, REINER;  
HUNKE, BERNHARD y  
PFUETZENREUTER, DIRK**

74 Agente/Representante:

**FORTEA LAGUNA, Juan José**

**ES 2 561 615 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

Uso de blanqueadores de triacínilo flavonato

5 La invención se refiere al uso de blanqueadores de triacínilo flavonato como blanqueadores para recubrimiento de papel y masas de recubrimiento que contienen el mismo.

10 En la producción de papeles recubiertos, la adición de blanqueadores ópticos para el color de recubrimiento es común, de modo que el blanqueador óptico está también en la capa de pigmento aplicada al papel en el papel recubierto acabado. Papeles recubiertos son especialmente adecuados para la toma de impresiones de alta calidad. Además de buena capacidad de impresión, por tanto, su calidad se juzga principalmente por las propiedades ópticas tales como brillo, suavidad y blancura. Hay una tendencia continua hacia papeles recubiertos con altos niveles de brillo y por lo tanto el deseo de blanqueadores ópticos posibles efectivos como componentes de color de recubrimiento.

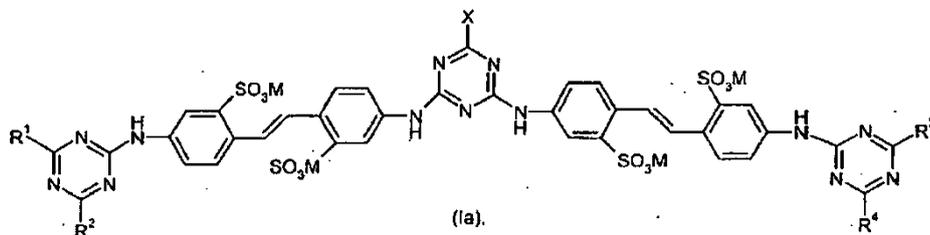
15 Blanqueadores de triacínilo flavonato se utilizan en todo el mundo a gran escala para el blanqueo de papel y textiles en las industrias del papel, textiles y detergentes. En general, esta clase de blanqueadores se compone químicamente de una pieza central de ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico y dos grupos de triacina que adicionalmente pueden contener opcionalmente 4 grupos de amina y/o alcoxi o ariloxi adicionalmente sustituidos. 20 Blanqueadores de triacínilo flavonato de esta estructura con sólo un núcleo de ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico, denominado en lo sucesivo (con respecto a la pieza central) blanqueadores de triacínilo flavonato mononucleares, son adecuados para proporcionar una gran cantidad de los efectos de blanqueamiento deseados en los campos de aplicación mencionados y en particular en el recubrimiento de papel.

25 Blanqueadores de triacínilo flavonato mononucleares correspondientes para recubrimientos de papel son conocidos desde hace mucho tiempo, por ejemplo del documento EP-A- 1 355 004 y son todavía capaces de mejora en términos de su blancura.

30 El documento GB 732 139 A divulga la preparación de compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico unidos por puentes de triacínil que se pueden utilizar como un aditivo en la pulpa en la fabricación de papel o detergentes. BASE DE DATOS HCAPLUS, ACS, nº de adhesión 63:69161/DN (XP002356446) & PALYI, GYULA:MAGYAR KEMIKUSOK LAPJA, vol. 71, 1965, páginas 120-6 divulgan blanqueadores específicos para la adsorción polarográfica. BASE DE DATOS HCAPLUS, ACS, nº de adhesión 77:90029/DN (XP002356447); & YAMADA, KIMIHO ET AL.: YUKI GOSEI KAGAKU KYOKAISHI, vol. 29, 1971, páginas 1121-8 divulgan colorantes azules que 35 contienen blanqueadores específicos. El documento EP 0 485 329 A se refiere a compuestos de trifendioxazina de una fórmula determinada que se utilizan para teñir o estampar materiales de fibras textiles. El documento DE 19 49 137 A1 divulga compuestos de blanqueadores ópticos oligoméricos de una fórmula determinada para su uso en detergentes.

40 Debido a la tendencia continuada arriba mencionada hacia papeles recubiertos con altos niveles de blancura y por lo tanto el deseo existente para blanqueadores ópticos lo más eficaces posibles, en consecuencia, existe el interés de proporcionar blanqueadores ópticos con mayor eficiencia que los blanqueadores de triacínilo flavonato mononucleares conocidos.

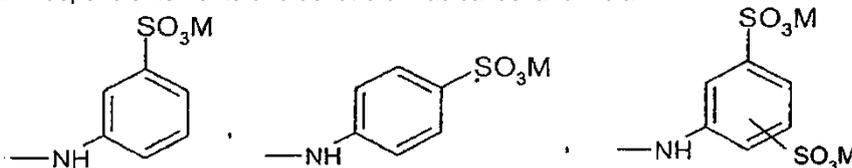
45 Sorprendentemente, ahora se han encontrado compuestos de la Fórmula la que se utilizan según la invención como blanqueadores en masas de recubrimiento de papel y que puede ser denominados según el sentido anterior como blanqueadores de triacínilo flavonato binucleares,



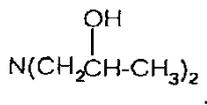
50

donde

R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente uno del otro un radical de la fórmula

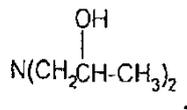


R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente uno del otro -NHCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>.



5 anilino o morfolino y

X representa -OH o -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>.



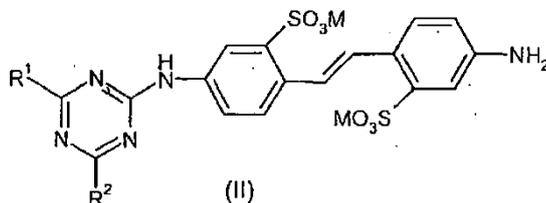
10 anilino o morfolino y

15 M representa hidrógeno, un equivalente de un ion de metal monovalente o divalente, en particular del grupo de metales alcalinos o alcalinotérreos o un ion de amonio opcionalmente sustituido con un grupo orgánico.

20 Los compuestos preferidos de la fórmula la son aquellos en los que al menos uno de los radicales R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> tiene el mismo significado que al menos uno de los radicales R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup>. Con especial preferencia es R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> y R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup>. También se prefiere particularmente que los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> son idénticos.

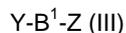
Preferiblemente, M representa hidrógeno o metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular litio, sodio, potasio o un equivalente de magnesio o de calcio, y lo más preferiblemente amonio y amonio hidroxialquilo-sustituido, en particular C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-amonio hidroxil-sustituido.

25 Otro objeto de la presente invención es el uso de compuestos de la fórmula la, que se caracteriza por que se preparan los compuestos de la fórmula la haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II



30 Donde

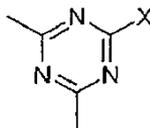
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y M tienen el significado anteriormente indicado, con un compuesto de la fórmula III



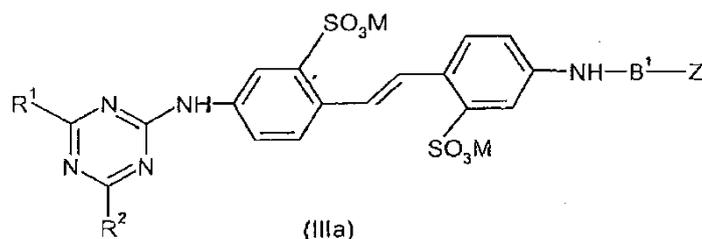
35 donde

Y y Z independientemente uno del otro representan grupos salientes que pueden ser reemplazados por el grupo amino libre de los compuestos de la fórmula II y

40 B<sup>1</sup> representa un radical de la fórmula

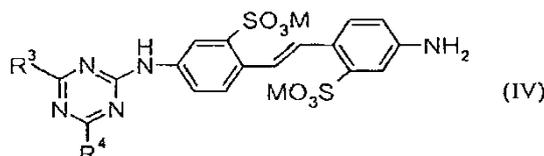


45 y X tiene el significado anterior, para dar un compuesto de fórmula IIIa



donde

- 5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $B^1$  y  $Z$  tienen el significado anteriormente indicado, y el compuesto IIIa se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de la fórmula IV,



- 10 en la que  $R^3$ ,  $R^4$  y  $M$  tienen el significado que se describió anteriormente.

Particularmente preferidos son aquellos grupos de unión  $B^1$ , en el que  $X$  es en particular idéntico con al menos uno de los grupos  $R^1$  a  $R^4$  o representa hidroxilo.

- 15 Bajo grupos salientes  $Y$  y  $Z$  en la fórmula III se entienden preferiblemente partes de molécula que son diferentes unos a otros o son iguales y que se eliminan durante una reacción de condensación de un compuesto de la fórmula II ó IV con un compuesto de la fórmula III como compuesto  $Y-H$  o  $Z-H$ . Preferiblemente, la eliminación del segunda grupo saliente es menos fácil que la del primero, de modo que se puede efectuar una reacción 1:1 altamente selectiva del compuesto de la fórmula II con el compuesto de la fórmula III, que en el producto de condensación resultante está incluido sustancialmente sólo uno de los grupos  $Y$  o  $Z$ , siendo esto particularmente importante cuando se han de preparar compuestos asimétricos de la fórmula Ia, es decir, es al menos  $R^1 \neq R^3$  y/o  $R^2 \neq R^4$ .

Preferiblemente,  $Y$  o  $Z$  representan independientemente una del otro halógeno, en particular flúor, cloro o bromo, en particular cloro, alcoxi, en particular  $C_1-C_4$  alcoxi o ariloxi, en particular fenoxi opcionalmente sustituido.

- 25 Como los compuestos preferidos de la fórmula III, por ejemplo, se consideran ésteres de ácido clorocarbonato, en particular su éster de  $C_1-C_4$  alquilo ó 2,4,6-triclorotriacina.

- 30 Preferiblemente, la reacción de II con III se lleva a cabo a una temperatura de 5 a 50 °C. La relación molar preferida de II a III es de 0,85 a 1,15.

La reacción del producto de reacción de II y III – es decir IIIa - con compuestos de la fórmula IV se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20 a 100 °C. La relación molar de II a IV es preferiblemente de 0,95 a 1,05.

- 35 El medio de reacción para la reacción de los compuestos de las fórmulas II-IV se consideran preferiblemente agua o disolventes orgánicos completamente o parcialmente miscible con agua o mezclas de los mismos, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, mezclas de agua y metil etil cetona, etc. Los reactivos pueden ser presentes ya disueltos o en forma de una suspensión o emulsión o formas híbridas de los mismos.

- 40 Particularmente preferido es un medio de reacción acuoso, que, si es necesario, puede opcionalmente contener más componentes como por ejemplo sales inorgánicas, emulsionantes, etc.

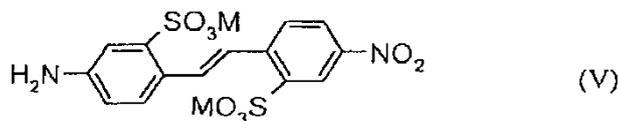
El pH de la mezcla de reacción se selecciona preferentemente para las etapas de reacción individuales de manera que cada paso respectivo realizado puede proceder con alta selectividad y a alta velocidad.

- 45 En el caso de que la sustancia de la fórmula III contiene excepto de  $Y$  y  $Z$  todavía otro grupo saliente, esto puede convertirse en el producto final de fórmula Ia preferiblemente por la reacción posterior con un alcohol  $R^5OH$  o una amina  $(R^6, R^7)NH$ , en la que  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  tienen el significado dado a continuación.

- 50 En una realización preferida de la invención, el procedimiento se lleva a cabo usando compuestos idénticos de la fórmula II y de la fórmula IV.

Los compuestos de la fórmula II ó IV se pueden preparar por procedimientos conocidos per se, haciendo reaccionar

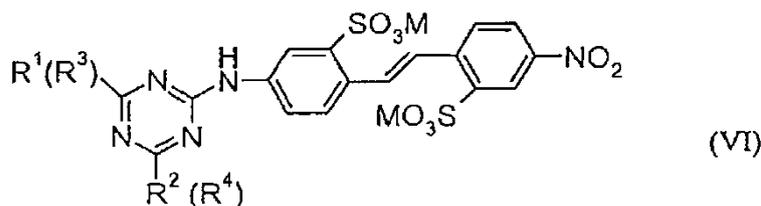
por ejemplo cloruro cianúrico, preferiblemente en cada caso en una relación molar de aproximadamente 1:1; en cualquier orden con un compuesto de la fórmula V



5 donde

M tiene el significado descrito anteriormente,

10 y con los compuestos de las fórmulas  $R^1H$  y  $R^2H$  o  $R^3H$  y  $R^4H$ , en el que  $R^1-R^4$  tienen el significado dado anteriormente, y reduciendo posteriormente el grupo nitro de los compuestos resultantes de la fórmula VI



15 de una manera conocida al grupo amino.

Los blanqueadores de la fórmula la tienen, especialmente en su aplicación en un recubrimiento pigmentado en el papel, preferiblemente en combinación con otros blanqueadores de flavonato, un comportamiento de estructura de blanco mejorado significativamente respecto a los blanqueadores no doblados. Por lo tanto, el efecto de blanqueamiento deseado se puede lograr con una menor cantidad de blanqueadores.

La invención se refiere además al uso de los blanqueadores en formulaciones que comprenden al menos un blanqueador de la fórmula la.

25 Las formulaciones mencionadas pueden contener además de los blanqueadores de triacínilo flavonato utilizado según la invención sustancias adicionales, por ejemplo, agua, sustancias portadoras, sales y extensores. También pueden contener cantidades mayores de blanqueadores ya conocidos del grupo de los blanqueadores de triacínilo flavonato, donde aquellos son preferidos que sólo contienen un grupo de ácido 2,2'-diamino-4,4'-disulfónico.

30 En general, las formulaciones contienen los blanqueadores de triacínilo flavonato de la fórmula la, en relación al blanqueador total de triacínilo flavonato, en una cantidad de 1 a 20 por ciento de área. Este porcentaje de área se mide en un cromatograma líquido de alta presión a una longitud de onda de 350 nm en una solución de medición acuosa de la formulación, en el que la cantidad de la formulación expresada en gramo que ha de pesarse para 100 ml de la solución de medición, multiplicada por su valor E1/1, debe ser 50. Formulaciones de blanqueador acuosas se caracterizan generalmente por el denominado valor E1/1. Para este propósito, se determina la extinción de una solución muy diluida de la formulación de acuerdo con los procedimientos habituales y conocidos por los expertos en la espectroscopía UV/Vis en una cubeta de 1 cm a una longitud de onda particular. Esta longitud de onda corresponde al máximo de absorción de longitud de onda larga del blanqueador respectivo. En los blanqueadores de flavonato ella es de aproximadamente 350 nm. El valor E1/1 corresponde entonces al valor de extinción ficticio, extrapolado a una solución al 1% de la muestra a determinar.

Condiciones de medición preferidas para el cromatograma líquido de alta presión son: la separación con una columna de fase inversa (RP) y eluyentes acuosos (por ejemplo tamponados, con acetonitrilo y reactivo de par iónico).

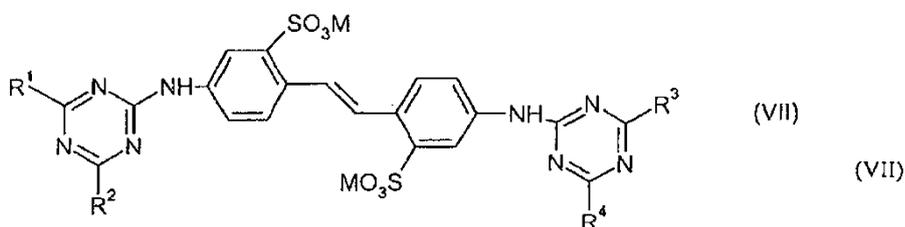
45 Formulaciones preferidas contienen los blanqueadores de triacínilo flavonato de la fórmula la, en relación al blanqueador total, en una cantidad del 1 al 15%, preferiblemente del 1 al 10 por ciento de área, 2 al 10 por ciento de área, más preferiblemente del 2,5 al 10 por ciento de área, en particular del 3,0 al 10 por ciento de área, determinada como mencionado anteriormente. Límites inferiores adicionales más preferidos son 3,5; 4,0; 4,5 y 5,0 por ciento de área.

Además, las formulaciones pueden estar presentes en forma de preparaciones acuosas, en particular como soluciones, pero también pueden presentar formas sólidas y pueden estar presente por ejemplo como polvo o granulado.

55 Las formulaciones preferidas son acuosas y contienen

del 5 al 50% en peso de blanqueador, en el que al menos uno de los blanqueadores corresponde al compuesto de la fórmula Ia,  
del 0 al 60% en peso de portadores.

5 En la formulación se utiliza un blanqueador de la formula VII como blanqueador preferido para usar adicionalmente



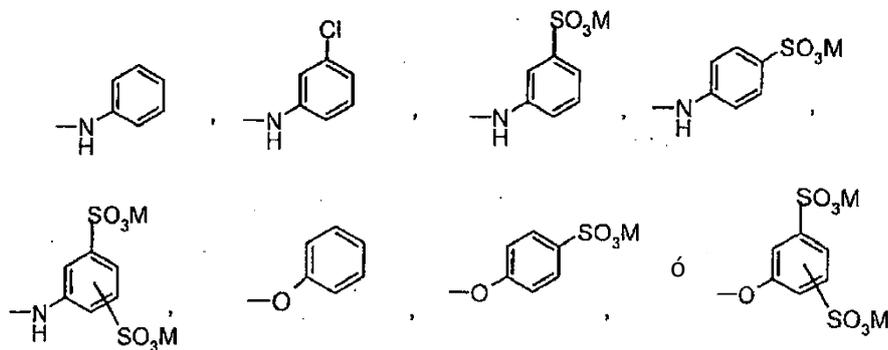
donde

- 10  $R^1$  a  $R^4$  y M independientemente del significado en la fórmula Ia tienen el significado que  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$  representan cada uno independientemente  $OR^5$  o  $NR^6R^7$ , donde  $R^5, R^6$  y  $R^7$  representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido, en particular  $C_1-C_4$  Alquilo o arilo sustituido o no sustituido, especialmente  $C_6-C_{10}$  arilo, en el que junto con el átomo de N al que están unidos y cualesquiera heteroátomos adicionales opcionales pueden formar también un anillo alifático o aromático, y
- 15  $R^6, R^7$  tiene el significado indicado anteriormente.
- M

20 Los compuestos preferidos VII son aquellos en los que al menos uno de los grupos  $R^1$  o  $R^2$  tiene el mismo significado que al menos uno de los radicales  $R^3$  o  $R^4$ .

25 Los radicales preferidos  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$  en el compuesto VII son los siguientes: fenoxi, fenoxi mono- o disulfonado, fenilamino, fenilamino mono- o disulfonado, fenilamino sustituido por  $C_1-C_3$  Alquilo, ciano, halógeno, en particular Cl o Br, COOR, CONH-R, NH-COR,  $SO_2NH-R$ , OR, además, los grupos morfolino, piperidino, pirrolidino,  $-OC_1-C_4$ -Alquilo,  $NH-(C_1-C_4$ -Alquilo)-,  $-N(C_1-C_4$ -Alquilo) $_2$ ,  $NH(C_2-C_4$ -alquilen)-OR,  $N[(C_2-C_4$ -alquilen)-OR] $_2$ ,  $NH(C_2-C_4$ -Hidroxi-alquilo),  $-N(C_2-C_4$ -Hidroxi-alquilo) $_2$ ,  $NH(C_2-C_4$ -alquilen-O- $C_2-C_4$ -Alquilen-O), un aminoácido o sal de aminoácido o una amida de aminoácido donde un átomo de hidrógeno ha sido eliminado, de su grupo amino básico,  $-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ ,  $-NH_2$ ,  $-OCH_2CH_2SO_3M$ ,  $-NH-CH_2CH_2SO_3H$ ,  $-N(CH_2CH_2SO_3M)_2$  o  $-N(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CONH_2$ , en el que R = H o  $C_1-C_3$ -Alquilo y M tiene el significado dado anteriormente.

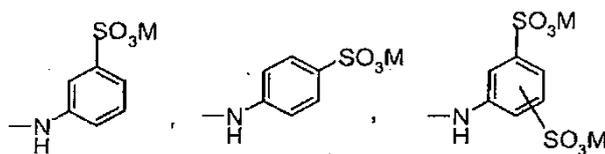
30 De estos, son particularmente preferidos los grupos  $-NH_2$ ,  $NH-CH_3$ ,  $-NH-C_2H_5$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  $-NH-C_2-C_4$ -Hidroxi-alquilo, particularmente  $NH-CH_2-CH_2OH$ ,  $-N(C_2-C_4$ -Hidroxi-alquilo) $_2$ ,  $NH-CH_2CH_2SO_3M$ ,  $NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OCH(CH_3)_2$ ,  $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ ,  $-N(CH_2-CH_2OH)_2$ ,  $-N(CH_2CHOH-CH_3)_2$ , Morfolino,  $-N(CH_2-CH_2OH)CH_2-CH_2-CONH_2$  y los grupos de la fórmula



40 en el que

M tiene el significado indicado anteriormente.

45 Muy particularmente preferido, los grupos  $R^1$  a  $R^4$  representan uno independientemente del otro



-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, anilino o morfolino.

- 5 Preferiblemente, la suma de blanqueadores de la fórmula Ia y VII en la preparación es superior al 70% en peso, en particular más del 80% en peso, basado en el contenido total de blanqueador.

10 Particularmente preferiblemente, la preparación contiene una mezcla de blanqueadores, que contiene al menos un compuesto de la fórmula Ia y al menos un compuesto de la fórmula VII. De manera muy especialmente preferida, los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> y M, respectivamente, en las fórmulas Ia y VII tienen el mismo significado.

Con respecto a las proporciones de la fórmula Ia en esta mezcla son aplicables las indicaciones anteriores.

15 Como sustancias de portador se consideran generalmente polímeros hidrófilos que tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno. Sustancias de portador preferidos son alcoholes de polivinilo, carboximetilcelulosas y polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio numérico de 200 a 8.000 g/mol, así como cualesquiera mezclas de estas sustancias, en el que estos polímeros opcionalmente pueden ser modificados. Alcoholes de polivinilo preferidos son aquellos que tienen un grado de hidrólisis > 85%, carboximetilcelulosas preferidas aquellas que tienen un grado de sustitución DS de > 0,5. Particularmente preferidos son polietilenglicoles que tienen un peso molecular promedio numérico M<sub>n</sub> de 200-8.000 g/mol.

También se consideran por ejemplo almidones nativos, derivatizados o degradados, alginatos, caseína, proteínas, poliacrilamida, hidroxialquilcelulosa y polivinilpirrolidona.

25 Las preparaciones que ya contienen adicionalmente a los blanqueadores de triacínilo flavonato utilizados según la invención blanqueadores conocidos del grupo de triacínilo, pueden, en función de sus componentes activos como blanqueador, por ejemplo ser preparados mezclando los blanqueadores de triacínilo flavonatos utilizados según la invención como sustancias puras o en forma de soluciones de sus sustancias puras en concentración adecuada con los blanqueadores de triacínilo flavonato conocidos.

30 Como ventajas de la preparación se caracterizan las preparaciones por ejemplo cuando se utiliza en un recubrimiento pigmentado en papel en un uso de misma extinción - en comparación con las preparaciones de blanqueadores de triacínilo flavonato que no contienen los blanqueadores de triacínilo flavonato utilizados según la invención, pero por lo demás tienen la misma composición - por una mejora de las características de acumulación de blanco y una mayor blancura máxima alcanzable de manera que, por ejemplo, se puede lograr de esta manera con el mismo uso un mayor efecto blanqueador. Alternativamente, si así se desea, se puede lograr el mismo efecto blanqueador alto con un uso inferior.

40 La invención se refiere además a las masas de recubrimiento blanqueados con los blanqueadores o sus preparaciones utilizados según la invención que contienen

- agua,
- al menos un pigmento blanco,
- al menos un aglutinante, especialmente aglutinante de látex, y
- 45 • al menos un blanqueador de la fórmula Ia o una preparación que contiene un blanqueador de la fórmula Ia.

50 Preferiblemente, la cantidad de aglutinante, especialmente aglutinante de látex (calculado como sustancia seca) es del 3 al 20% en peso, particularmente del 5 al 15% en peso, independientemente de ello la cantidad de coaglutinante sintético empleado opcionalmente que difiera de ello es del 0,1 al 3% en peso, particularmente del 0,5 al 1,5% en peso, y también independientemente de ello la cantidad de blanqueador de la fórmula Ia o de una preparación que contiene el mismo, basado en los componentes efectivos como blanqueador, es del 0,025 al 1% en peso, cada uno basado en la cantidad del pigmento blanco.

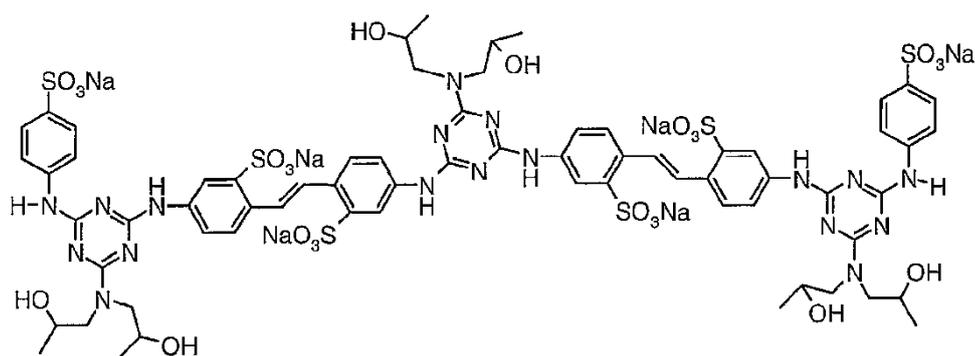
55 Preferiblemente, la masa de recubrimiento contiene adicionalmente al menos un agente de dispersión, en particular en una cantidad del 0,05 al 1% en peso, basado en el pigmento blanco en la masa de recubrimiento. Como agentes de dispersión se consideran preferiblemente ácido poliacrílico o sales correspondientes. El contenido de agua de la masa de recubrimiento es preferiblemente del 30 al 50% en peso, basado en la cantidad total de la masa de recubrimiento.

Como pigmentos blancos se utilizan por lo general carbonato de calcio en forma natural o precipitada, caolín, talco, dióxido de titanio, blanco satén, hidróxido de aluminio y sulfato de bario, también en forma de mezclas.

- 5 Como aglutinantes de látex se consideran todos los aglutinantes de látex habituales, que se utilizan para la fabricación de masas de recubrimiento de papel. Como co-aglutinantes sintéticos que difieran de ellos, las masas de recubrimiento contienen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y/o alcohol de polivinilo y espesantes sintéticos a base de acrilato.

10 **Ejemplos de Preparación**

**Ejemplo 1 Preparación de un compuesto de la fórmula VIII**



(VIII)

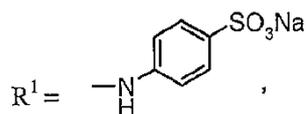
**Etapa 1:**

A una suspensión que contiene emulsionante, agitada de 0,54 mol de cloruro cianúrico en 600 g de agua a 8 °C se dosifican dentro de aproximadamente 1 hora una solución de 0,53 mol de sulfanilato de sodio en 460 g de agua, mientras que se mantiene el pH entre 2,1 y 2,3 por la dosificación simultánea de una solución de sosa al 15% y la temperatura por debajo de 25 °C. Después de la terminación de la dosificación, se agita unos 40 minutos más por debajo de 25 °C en el intervalo de pH indicado. La cantidad total de solución de sosa requerida es de aproximadamente 187 g.

Luego se ajusta el pH con solución de sosa al 15% a aproximadamente 6,8 y se dosifica dentro de aproximadamente 1 hora una solución acuosa de 0,52 mol de la sal sódica del ácido de 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico, mientras que la mezcla de reacción se calienta al mismo tiempo a aproximadamente 35 °C y se mantiene el valor de pH mediante la dosificación de una solución de sosa al 15% a 6,8. Después de la terminación de la dosificación se calienta hasta 50 °C manteniendo el valor de pH y se agita en estas condiciones durante 20 minutos más. Se consumen alrededor de 184 g de solución sosa al 15%.

A la mezcla de reacción se deja correr, empezando a aproximadamente 50 °C, dentro de 15 minutos 0,68 mol de una solución de diisopropanolamina acuosa al 84%, mientras que se calienta al mismo tiempo hasta 100 °C. El valor de pH cae y es mantenido por la dosificación de una solución de sosa al 15% a 7,4. La mezcla se agita a pH 7,4 y 100 °C durante 3 h más.

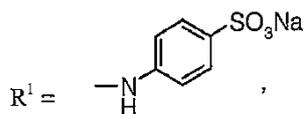
Se obtiene una solución acuosa, salina que contiene aproximadamente 0,5 mol del compuesto de la fórmula VI con



y  $R^2 = \text{---N}(\text{CH}_2\text{CHOH-CH}_3)_2$

**Etapa 2:**

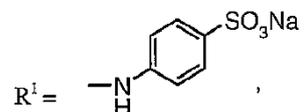
A una suspensión agitada de alrededor de 7 moles de hierro en polvo (calidad "A fin de reducir") en 800 g de agua a 90-100 °C, se gotea rápidamente alrededor de 380 g de ácido clorhídrico al 37%, fijándose brevemente un pH de menos de 1. Después, se deja correr a la mezcla dentro de aproximadamente 1 hora 0,5 mol del compuesto de la fórmula VI con



5 y  $R^2 = \text{---N}(\text{CH}_2\text{CHOH-CH}_3)_2$  en forma de la solución acuosa de la etapa 1 descrita anteriormente. Después de la terminación de la dosificación de la etapa 1 se agita 1,5 horas más a 98-100 °C, se deja enfriar a 80 °C y se filtra para eliminar el lodo de hierro.

10 El filtrado se enfría a 30 °C. Bajo agitación se añade gota a gota a esta temperatura, 1.800 g de solución de sosa al 15%, por lo que el valor de pH aumenta a alrededor de 9. El carbonato básico de hierro precipitado se separa por filtración. Se ajusta el valor del pH del filtrado mediante la dosificación de 900 g de ácido clorhídrico al 37% a 2,0-2,2, añade 500 g de cloruro de sodio y se agita durante la noche.

15 El producto cristalizado se aísla a través de un filtro de aspiración y se seca por succión durante 20 horas. Se añade a continuación en 1.400 g de agua y se agita, formándose así una suspensión espesa. Se ajusta el valor del pH con 292 g de solución de sosa al 15% a 7-8, se agita hasta una solución casi transparente y se filtra. Se obtiene una solución que contiene 0,34 mol del compuesto de la fórmula II con



y  $R^2 = \text{---N}(\text{CH}_2\text{CHOH-CH}_3)_2$ .

### 20 **Etapas 3:**

25 A una suspensión agitada de 0,17 mol de cloruro cianúrico en 500 g de agua que contiene emulsionante de 8 °C se dosifica dentro de aproximadamente 30 minutos una solución de 0,17 mol de la solución de la etapa 2 descrita anteriormente, mientras que se mantiene entre 4 y 4,5 el valor de pH mediante la dosificación simultánea de una solución de sosa al 15% y la temperatura por debajo de 25 °C. La cantidad total de la solución de sosa requerida es de aproximadamente 60 g.

30 Luego se ajusta el pH con solución de sosa al 15% a alrededor de 6,8, y se dosifica dentro de aproximadamente 1 hora 0,17 mol adicionales de la solución de la etapa 2 descrita anteriormente, mientras que la mezcla de reacción se calienta al mismo tiempo a aproximadamente 35 °C y se mantiene el valor de pH mediante dosificación de solución de sosa al 15% a 6,8. Después de la terminación de la dosificación se calienta hasta 50 °C manteniendo el valor de pH y se agita bajo estas condiciones durante 20 minutos más. Se consumen alrededor de 60 g de solución de sosa al 15%.

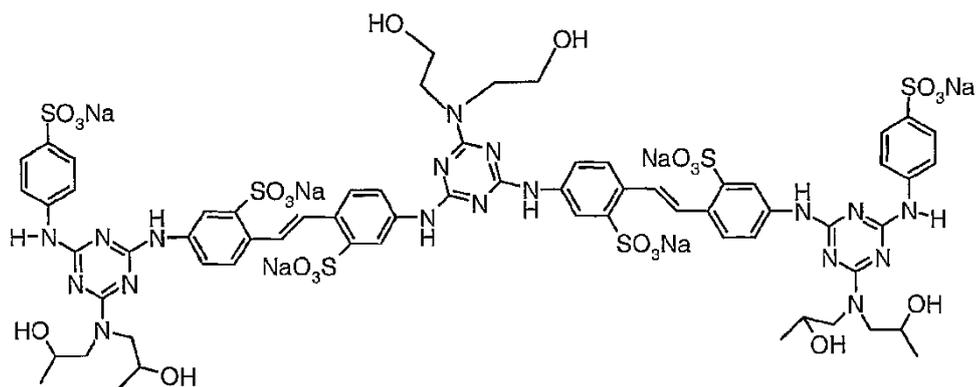
### 35 **Etapas 4:**

40 A la mezcla de reacción se deja correr, empezando a aproximadamente 50 °C, dentro de 15 minutos 0,23 mol de una solución de diisopropanolamina acuosa al 84%, al mismo tiempo que se calienta hasta 100 °C. El valor de pH cae y es interceptado por la dosificación de la solución de sosa al 15% a 7,4. Al llegar al pH de 7,4, se agita durante 3 h al pH de 7,4 y 100 °C.

Se obtiene una solución acuosa, salina, que contiene aproximadamente 0,17 mol del compuesto de la fórmula VIII.

### 45 **Ejemplo 2**

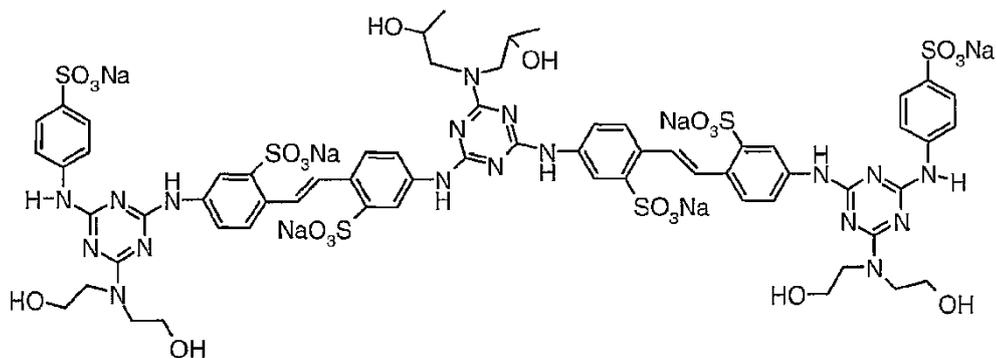
Si en la etapa 4 del Ejemplo 1 se utiliza en lugar de 0,23 mol una solución de diisopropanolamina al 84% 0,23 mol de una solución de dietanolamina al 90% y procede por lo demás como descrito en el Ejemplo 1, Etapa 4, se obtiene una solución acuosa salina que contiene aproximadamente 0,17 mol de la fórmula IX.



(IX)

**Ejemplo 3**

- 5 Si se utiliza en la etapa 1 del Ejemplo 1 en lugar de 0,68 mol de una solución de diisopropanolamina al 84% 0,68 mol de una solución de dietanolamina al 90% y procede por lo demás como se describe en el Ejemplo 1, etapas 2 a 4, se obtiene una solución acuosa salina que contiene alrededor de 0,15 mol del compuesto de la fórmula X.

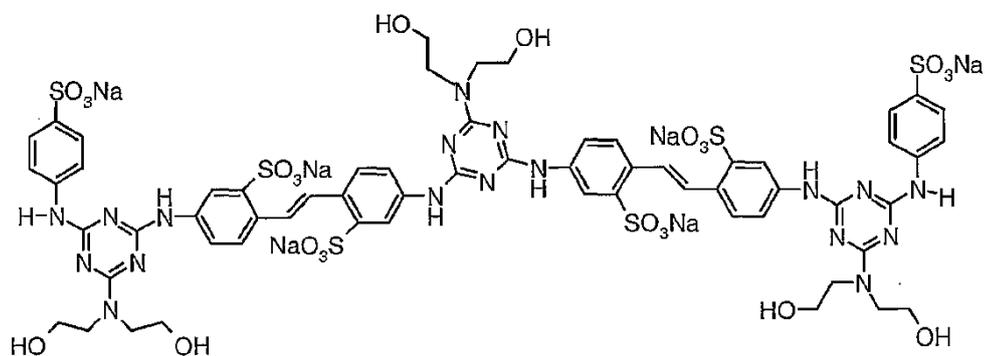


(X)

10

**Ejemplo 4**

- 15 Si se utiliza en la etapa 4 del Ejemplo 3 en lugar de 0,23 mol de una solución de diisopropanolamina al 84% 0,23 mol de una solución de dietanolamina al 90% y procede por lo demás como se describe en el Ejemplo 1, se obtiene una solución acuosa salina que contiene aproximadamente 0,16 mol del compuesto de la fórmula XI.



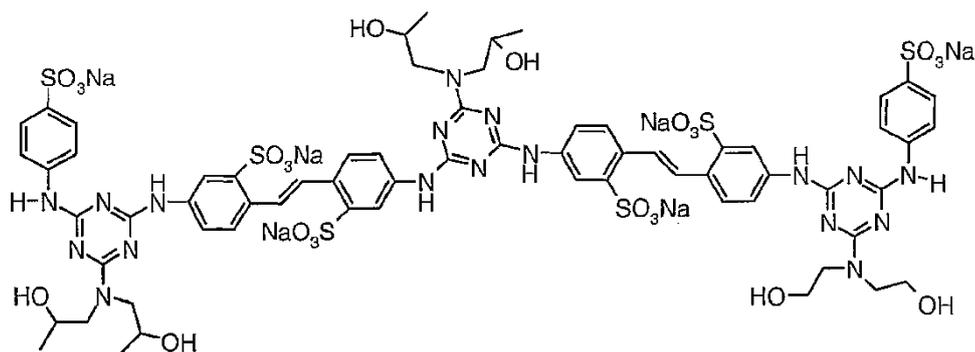
(XI)

20

**Ejemplo 5**

Si no se dosifican en el ejemplo 1, etapa 3, a pH de 6,8, 0,17 mol adicionales de una solución de la etapa 2, sino una solución equimolar, que se preparó de acuerdo con el ejemplo 3, etapa 2, y procede adelante como se describe en el ejemplo 1, etapa 4, se obtiene una solución acuosa salina, que contiene aproximadamente 0,15 mol del compuesto de la fórmula XII.

25



(XII)

**Ejemplo Comparativo 1 (corresponde al Ej. 4. de EP-A-1 355 004)**

- 5 77,6 g de un concentrado acuoso filtrado por membrana con un valor de E1/1 de 161 y un valor de pH de 8,5, que contiene el blanqueador de la fórmula VII con R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = grupo unido a través del átomo de nitrógeno de la sal sódica del ácido p-sulfanílico y R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = grupo unido a través del átomo de nitrógeno de la dietanolamina, se añaden bajo agitación a temperatura ambiente 22 g de agua desmineralizada y se ajusta a pH 9,0 con una solución al 10% de hidróxido de sodio. Se obtiene una preparación de blanqueador libre de portador con un valor de E1/1 de 125 en forma de un líquido homogéneo de color marrón amarillo. Esto corresponde a un contenido de blanqueador de aproximadamente un 21%.

**Ejemplo Comparativo 2 (corresponde al ejemplo 1 de EP-A-1 355 004)**

- 15 Se procede como en el ejemplo comparativo 1, pero se utiliza un blanqueador de la fórmula VII con R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = grupo unido a través del átomo de nitrógeno de la sal sódica del ácido p-sulfanílico y R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = grupo unido a través del átomo de nitrógeno de la diisopropanolamina. Se obtiene una preparación de blanqueador libre de portador con un valor de E1/1 de 125. Esto corresponde a un contenido de blanqueador de ca. un 23% en peso.

**Ejemplos de aplicación****Ejemplo de aplicación 1:**

- Una masa de recubrimiento de papel se prepara a partir de los siguientes componentes:

- 25 379 partes de tiza Hydrocarb 90  
162 partes de arcilla SPS  
108,0 partes de un látex de estireno-butadieno al 50%  
27 partes de alcohol de polivinilo como co-aglutinante (al 20%)  
30 3,6 partes partes de Polysalz S como dispersante (al 50%) (base ácido poliacrílico, BASF AG)  
320,7 partes de agua  
solución de hidróxido sódico al 5%.

- Se elige la cantidad de la solución de hidróxido de sodio de modo que se logra un valor de pH de 8,8.

- 35 La masa de recubrimiento se divide en 10 partes y a cada parte se añade un 0,2%, 0,4%, 0,8%, 1,2% y 1,6% en peso de una preparación de blanqueador del ejemplo de preparación 4 desalada por filtración de membrana y concentrada a un valor de E1/1 de 125 ( $\pm$  21% en peso de contenido de blanqueador, basado en la preparación) y después se agita durante 10 minutos. Las cantidades de adición se refieren aquí al contenido de pigmento blanco de la masa de recubrimiento. Para la comparación, se mezcla una parte respectiva de la masa de recubrimiento de la misma manera con cantidades iguales de la preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1. Las masas de recubrimiento obtenidos blanqueadas se aplican con un dispositivo alisador de laboratorio (empresa Erichsen, K-Control Coater, modelo K202) a papeles sin celulosa con un peso de área de aproximadamente 80 g/m<sup>2</sup>. Los papeles recubiertos se secan durante 1 min a 95 °C sobre un cilindro de secado y luego se almacenan durante 3 horas a 23 °C y humedad relativa al 50%. El peso de aplicación de recubrimiento fue determinado en 15 g/m<sup>2</sup>. La medición de los parámetros L\*, a\*, b\* y la determinación de la blancura CIE se registran a continuación utilizando un instrumento de medición de blancura (Datacolor Elrepho 2000).

- Los valores obtenidos se enumeran en las Tablas 1 y 2

50

**Tabla 1:** Preparación de blanqueador del Ej. 4 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	99,37	94,60	0,86	-2,79
0,4	104,12	94,67	1,11	-3,81
0,8	107,5	94,85	1,01	-4,37
1,2	107,09	94,96	0,63	-4,33
1,6	103,41	95,05	-0,15	-3,47

**Tabla 2:** Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	97,49	94,55	0,74	-2,41
0,4	101,80	94,57	0,95	-3,35
0,8	104,97	94,78	0,93	-3,94
1,2	106,37	94,94	0,74	-4,17
1,6	105,73	95,03	0,46	-3,99

5 Se ve que en cada uso de igual E1/1 el blanqueador según la invención en la pintura de recubrimiento que contiene PVA resulta en el rango de concentraciones pequeñas en valores de blancura CIE mejores que el del ejemplo comparativo 1 no de acuerdo con la invención.

**Ejemplo de aplicación 2:**

10 Se procede como en el ejemplo de aplicación 1, excepto que, por un lado se utiliza una preparación de blanqueador del ejemplo de preparación 1 desalada por filtración de membrana y concentrada a un valor de E1/1 de 125 ( $\pm$  ca. el 23% en peso de blanqueador, basado en preparación de blanqueador), por otra parte una cantidad igual de una preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2.

15 Los valores obtenidos se muestran en las tablas 3 y 4.

**Tabla 3:** Preparación de blanqueador del Ej.1 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	99,10	94,58	0,83	-2,75
0,4	103,89	94,63	1,1	-3,78
0,8	107,68	94,81	1,17	-4,53
1,2	108,07	94,85	0,97	-4,60
1,6	107,59	94,84	0,67	-4,49

20 **Tabla 4:** Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	97,66	94,58	0,77	-2,43
0,4	101,92	94,63	0,98	-3,34
0,8	106,47	94,74	1,12	-4,30
1,2	108,72	94,75	1,09	-4,79
1,6	109,65	94,99	0,90	-4,88

Se ve que en cada uso de igual E1/1 el blanqueador según la invención en la pintura de recubrimiento que contiene PVA resulta en el rango de pequeñas concentraciones en valores de blancura CIE mejores que el del ejemplo de comparación 2.

25

**Ejemplo de Aplicación 3:**

Se procede como en el Ejemplo 1, excepto que, por una parte se utiliza una formulación preparada por mezclado de 5 partes en peso de una preparación de blanqueador del ejemplo de preparación 4 desalada por filtración de membrana y concentrada a un valor de E1/1 de 125 y de 95 partes en peso de la preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1, por otro lado una cantidad igual de preparación de blanqueador del ejemplo comparativo I.

Los valores obtenidos se muestran en las Tablas 5 y 6.

**Tabla 5:** Preparación de un 5% en peso de una preparación de blanqueador desalada y filtrada por membrana del ejemplo de preparación 4 (E1/1 = 125) y un 95% en peso de una preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	97,30	94,49	0,72	-2,39
0,4	101,98	94,65	0,94	-3,35
0,8	106,61	94,81	1,04	-4,29
1,2	107,28	94,85	0,83	-4,47
1,6	107,83	94,88	0,63	-4,53

**Tabla 6:** Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	97,49	94,55	0,74	-2,41
0,4	101,80	94,57	0,95	-3,35
0,8	104,97	94,78	0,93	-3,94
1,2	106,37	94,94	0,74	-4,17
1,6	105,73	95,03	0,46	-3,99

Se ve que la preparación según la invención muestra en total un mejor efecto blanqueador frente a la preparación de blanqueador no de acuerdo con la invención.

**Ejemplo de Aplicación 4:**

Se procede como en el Ejemplo 1, excepto que, por una parte se utiliza formulación preparada por mezclado de 5 partes en peso de una preparación de blanqueador del ejemplo de preparación 1 desalada por filtración de membrana y concentrada a un valor de E1/1 de 125 y 95 partes en peso de la preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2, por otro lado una cantidad igual de una preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2.

[0078] Los valores obtenidos se enumeran en las Tablas 7 y 8.

**Tabla 7:** Preparación de 5% en peso de preparación de blanqueador desalada y filtrada por membrana del ejemplo de preparación 1 (E1/1 = 125) y 95% en peso de ña preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2 (E1/1 = 125)

Cantidad (%)	Blancura CIE	L*	a*	b*
0,2	98,13	94,49	0,80	-2,58
0,4	102,97	94,62	1,06	-3,58
0,8	107,60	94,78	1,15	-4,42
1,2	109,36	94,80	1,12	-4,91
1,6	111,04	94,89	1,06	-5,24

**Tabla 8:** Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2 (E1/1 = 125)

<b>Cantidad (%)</b>	<b>Blancura CIE</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
0,2	97,66	94,58	0,77	-2,43
0,4	101,92	94,63	0,98	-3,34
0,8	106,47	94,74	1,12	-4,30
1,2	108,72	94,75	1,09	-4,79
1,6	109,65	94,99	0,90	-4,88

Se ve que la preparación según la invención frente a la preparación de blanqueador no de acuerdo con la invención muestra en total un mejor efecto blanqueador.

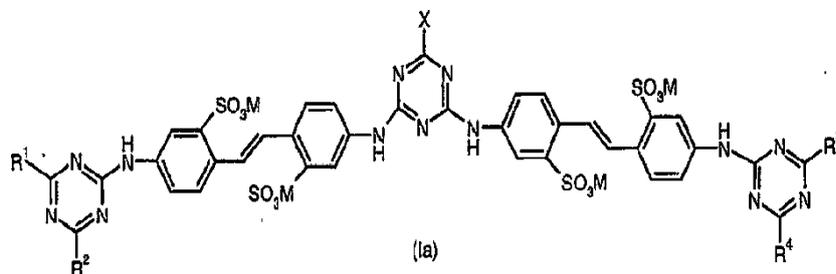
5

Las preparaciones de los ejemplo de aplicación tienen incluso después de la determinación de las porciones de área pertinentes de los blanqueadores por los métodos de HPLC descritos en la descripción, las mismas proporciones que corresponden al peso inicial (95:5).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de la fórmula Ia

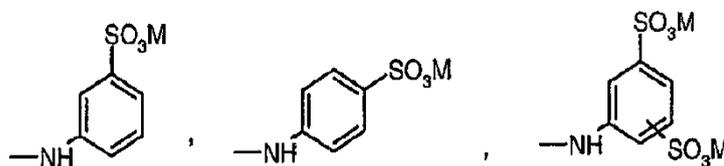
5



donde

10

R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente uno de otro, representan un grupo de la fórmula



donde

15

M representa hidrógeno, un equivalente de un ion metálico mono- o divalente, o de un ión amonio con sustitución opcional orgánica,  
R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>, independientemente uno de otro, representan -NHCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH,  
-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

20

anilino, o morfolino, y  
X representa -OH o -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

25

anilino, o morfolino,

como blanqueador en masas de recubrimiento de papel.

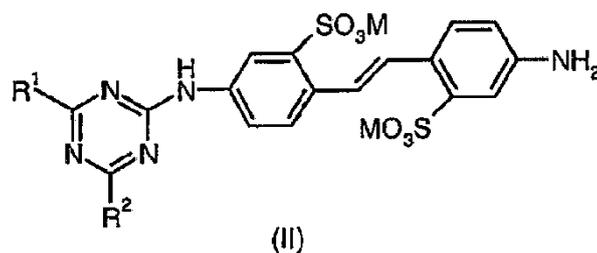
30

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** M representa un equivalente de un ion metálico mono- o divalente del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> y R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup>.

35

4. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se preparan compuestos de la fórmula Ia haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II



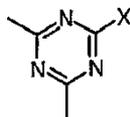
Donde

5  $R^1$ ,  $R^2$  y M tienen el significado como se define en al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, con un compuesto de la fórmula III



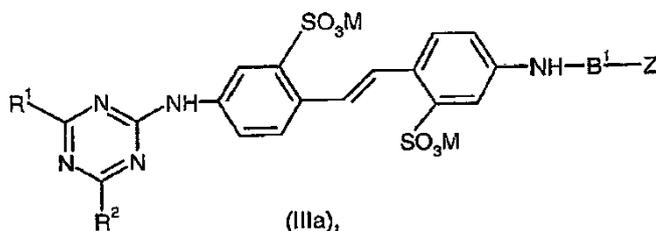
donde

10 Y y Z, independientemente uno de otro, representan grupos salientes que pueden ser sustituidos por el grupo amino libre de los compuestos de la fórmula II, y  $B^1$  representa un grupo de la fórmula



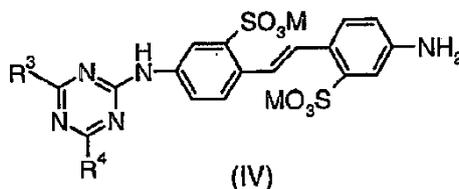
15

y X tiene el significado como se definió anteriormente, a un compuesto de la fórmula IIIa



20

donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $B^1$  y Z tienen el significado como se definió anteriormente, y haciendo reaccionar el compuesto IIIa adicionalmente con un compuesto de la fórmula IV

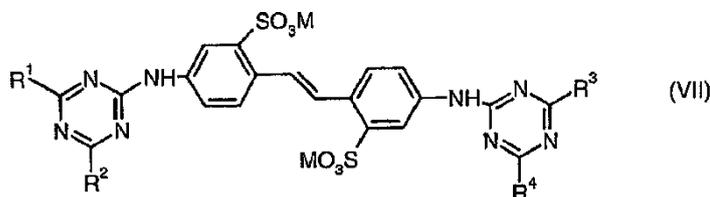


25

donde  $R^3$ ,  $R^4$  y M tienen el significado como se definió anteriormente, al compuesto de la fórmula Ia.

5. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el compuesto de la fórmula Ia está contenido en una preparación que contiene, basado en el contenido total de blanqueador, 1 a 15% por área de al menos un compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción de área porcentual se mide en un cromatograma líquido de presión alta a una longitud de onda de 350 nm en una solución de medición acuosa de la preparación, en el que la cantidad de preparación, expresada en gramos, a pesar para 100 ml de solución de medición, multiplicado por su valor E1/1, debe ser 50, en el que el valor E1/1 corresponde al valor de extinción ficticia extrapolado a una solución al 1% de la muestra a determinar.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la preparación contiene agua y del 5 al 50% en peso de blanqueador total.

7. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 5 ó 6, **caracterizado por que** se usa como blanqueador en la preparación una mezcla del compuesto de la fórmula la según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 y del compuesto VII



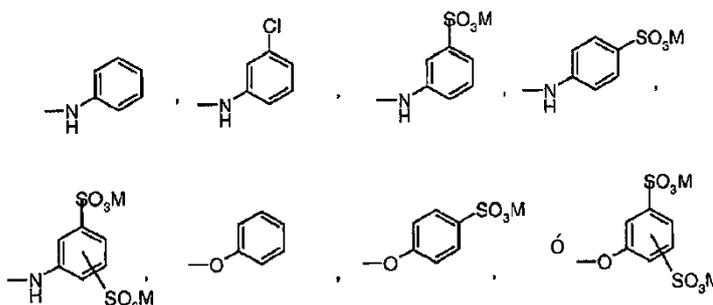
5  
donde

R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> y M, independientemente del significado en la fórmula la, tienen el significado de que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> cada uno, independientemente uno de otro, representan OR<sup>5</sup> o NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, en el que R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> cada uno, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido, o arilo sustituido o no sustituido, en el que R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> también pueden formar un anillo alifático o aromático junto con el átomo de N al que están unidos y opcionalmente heteroátomos adicionales, y M tiene el significado según la reivindicación 1 ó 2.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el compuesto VII al menos uno de los grupos R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> tiene el mismo significado que al menos uno de los grupos R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup>.

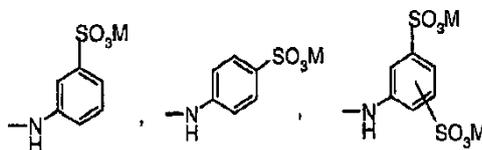
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 7 ó 8, **caracterizado por que** en el compuesto VII los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente uno de otro, representan fenoxi, fenoxi mono- o disulfonado, fenilamino, fenilamino mono- o disulfonado, fenilamino sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo, ciano, halógeno, -COOR, -CONH-R, -NH-COR, -SO<sub>2</sub>NH-R o -OR; además representan los grupos morfolino, piperidino, pirrolidino, -OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo), -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo)<sub>2</sub>, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilen)-OR, -N[(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilen)-OR]<sub>2</sub>, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidroxialquilo), -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidroxialquilo)<sub>2</sub>, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilen-O-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilen-O), un aminoácido o una sal de aminoácido o una amida de aminoácido, de cuyo grupo amino se ha eliminado un átomo de hidrógeno, -N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M)<sub>2</sub> o -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, en el que R = H o representa C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo y M tiene el significado definido anteriormente.

10. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** en el compuesto VII los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, independientemente uno de otro, representan -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidroxialquilo, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, morfolino, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH<sub>2</sub>, así como los grupos de la fórmula



en la que M tiene el significado como se definió anteriormente.

11. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado por que** en el compuesto VII los grupos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, independientemente uno de otro, representan



-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, anilino, o morfolino.

- 5
12. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el compuesto de la fórmula la está contenido en una masa de recubrimiento que contiene
- agua,
  - al menos un pigmento blanco,
  - al menos un aglutinante, y
  - al menos un blanqueador tal como se define en la reivindicación 1 o una preparación como se define en al menos una de las reivindicaciones 5 a 11.
- 10
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el aglutinante es un aglutinante de látex.
14. Masa de recubrimiento que contiene
- 15
- agua,
  - al menos un pigmento blanco,
  - al menos un aglutinante, y
  - al menos un blanqueador tal como se define en la reivindicación 1 o una preparación como se define en al menos una de las reivindicaciones 5 a 11.
- 20
15. Masa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el aglutinante es un aglutinante de látex.