

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 171**

51 Int. Cl.:

D21H 17/09 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

D21H 21/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2011 PCT/EP2011/003692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012 WO12010326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2011 E 11735806 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2596170**

54 Título: **Método para preparar papel blanco**

30 Prioridad:

29.06.2011 EP 11005290
23.07.2010 EP 10007659

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2018

73 Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%)
Neuhofstrasse 11
4153 Reinach, CH

72 Inventor/es:

GRETHER-SCHENE, HEIDRUN;
KLEIN, CÉDRIC;
BREVEAUD, FREDERIC;
ATKINSON, DAVID y
JACKSON, ANDREW, CLIVE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 171 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

Método para preparar papel blanco

5 La presente invención se refiere a un método para preparar papel blanco que comprende añadir a la masa de pasta papelera una formulación acuosa que consiste esencialmente en derivados de abrillantadores ópticos de diaminoestilbeno, colorantes de matizado, auxiliares ópticos, y agua.

Antecedentes de la invención

Es bien sabido que la blancura y, por ello, el atractivo de los papeles se puede mejorar mediante la adición de abrillantadores ópticos y colorantes de matizado a la masa de pasta papelera antes de la formación de la hoja.

Sin embargo, la disminución del brillo al usar colorantes de matizado es un problema ampliamente conocido.

10 El documento WO 0218705 A1, sin embargo, enseña que el uso de colorantes de matizado, aunque tiene un efecto positivo sobre la blancura, tiene un impacto negativo sobre el brillo. La solución a este problema es agregar abrillantador óptico adicional, estando caracterizada la ventaja reivindicada en el documento WO 0218705 A1 por el uso de una mezcla que comprende por lo menos un colorante directo (ejemplificado por C.I. Violeta Directo 35) y por lo menos un abrillantador óptico.

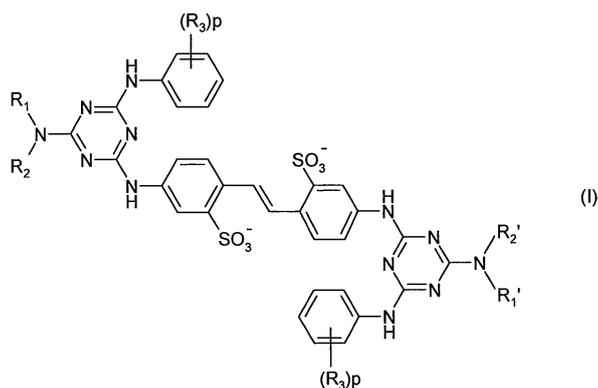
15 Sorprendentemente, ahora hemos descubierto ciertos colorantes de matizado que tienen un efecto fuertemente positivo sobre la blancura mientras que tienen poco o ningún efecto sobre el brillo, y que se pueden usar en formulaciones acuosas que comprenden abrillantadores ópticos, opcionalmente auxiliares, y agua para permitir al fabricante de papel alcanzar altos niveles de blancura y brillo.

20 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un método para preparar papel blanco que comprende añadir a la masa de pasta papelera una formulación acuosa que contiene derivados de abrillantadores ópticos de diaminoestilbeno, ciertos colorantes de matizado, opcionalmente auxiliares, y agua. El papel preparado según la presente invención proporciona niveles de blancura elevados mejorados, al tiempo que evita los inconvenientes caracterizados por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo) o pigmentos (construcción de blancura más baja) reconocidos como estado de la técnica.

25 Descripción de la invención

La presente invención por lo tanto proporciona un método para preparar papel blanco que comprende añadir a la masa de pasta papelera una formulación acuosa que comprende

(a) por lo menos un abrillantador óptico de fórmula (I)



30 en la que

la carga aniónica en el abrillantador se equilibra mediante una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que es mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, amonio que está di-, tri o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C₁-C₄ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos,

R₁ y R₁' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo de C₂-C₄ lineal o ramificado, CH₂CO₂⁻, CH₂CH₂CONH₂ o CH₂CH₂CN,

40 R₂ y R₂' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo de C₂-C₄ lineal o ramificado, CH₂CO₂⁻, CH(CO₂⁻)CH₂CO₂⁻, CH(CO₂⁻)CH₂CH₂CO₂⁻, CH₂CH₂SO₃⁻, CH₂CH₂CO₂⁻,

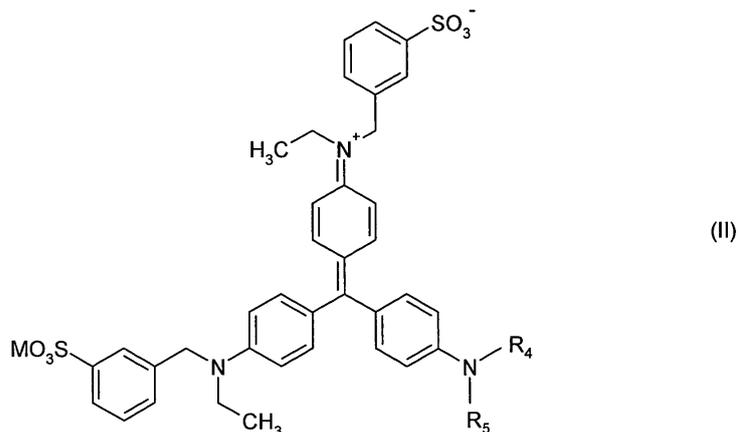
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$, bencilo, o

R_1 y R_2 y/o R_1' y R_2' , junto con el átomo de nitrógeno vecino quiere decir un anillo de morfolina

R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y

p es 0, 1 o 2,

- 5 (b) por lo menos un colorante de matizado de fórmula (II)



en la que

R_4 quiere decir H, metilo o etilo,

R_5 quiere decir parametoxifenilo, metilo o etilo,

- 10 M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical alquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado, amonio que está, di-, tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C_1 - C_4 alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos,

- 15 (c) opcionalmente uno o más auxiliares y

(d) agua.

En compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{SO}_3^-$ y p es 1, el grupo $-\text{SO}_3^-$ está preferentemente en la posición 4 del anillo de fenilo.

- 20 En compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{SO}_3^-$ y p es 2, los grupos $-\text{SO}_3^-$ están preferentemente en las posiciones 2,5 del anillo de fenilo.

En compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{CO}_2^-$ y p es 1, el grupo $-\text{CO}_2^-$ está preferentemente en la posición 2 o 4 del anillo de fenilo.

- 25 Los compuestos preferidos de fórmula (I) son aquellos en los que la carga aniónica en el abrillantador se equilibra mediante una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado, amonio que está di-, tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C_1 - C_4 alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos,

- 30 R_1 y R_1' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado, hidroxialquilo de C_2 - C_4 lineal o ramificado, CH_2CO_2^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,

R_2 y R_2' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es alquilo de C_1 - C_4 lineal o ramificado, hidroxialquilo de C_2 - C_4 lineal o ramificado, CH_2CO_2^- , $\text{CH}(\text{CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, o

R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y

p es 0, 1 o 2,

- 35 Los compuestos más preferidos de fórmula (I) son aquellos en los que la carga aniónica en el abrillantador se

equilibra mediante una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, amonio que está di-, tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos,

5 R_1 y R_1' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, α -metilpropilo, β -metilpropilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,

R_2 y R_2' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es metilo, etilo, propilo, α -metilpropilo, β -metilpropilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}(\text{CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y

10 p es 0, 1 o 2.

Los compuestos especialmente preferidos de fórmula (I) son aquellos en los que la carga aniónica en el abrillantador se equilibra mediante una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en Na^+ , K^+ , trietanolamonio, N- hidroxietil-N,N-dimetilamonio, N-hidroxietil-N,N-dietilamonio o mezclas de dichos compuestos,

15 R_1 y R_1' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, etilo, propilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$,

R_2 y R_2' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es etilo, propilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}(\text{CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ y

R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y

20 p es 0 o 1.

El compuesto de fórmula (I) se usa en una cantidad típicamente de 0,001 a 5% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de pasta papelera seca.

Los compuestos preferidos de fórmula (II) son aquellos en los que

R_4 quiere decir H, metilo o etilo,

25 R_5 quiere decir parametoxifenilo, metilo o etilo,

M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, amonio que está di-, tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos.

30 Los compuestos de fórmula II más preferidos son aquellos en los que

R_4 quiere decir metilo o etilo,

R_5 quiere decir metilo o etilo,

35 M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, amonio que está di-, tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos.

Los compuestos especialmente preferidos de fórmula (II) son aquellos en los que

R_4 quiere decir metilo o etilo,

R_5 quiere decir metilo o etilo,

40 M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en Na^+ , K^+ , trietanolamonio, N-hidroxietil-N,N-dimetilamonio, N-hidroxietil-N,N-dietilamonio o mezclas de dichos compuestos.

El compuesto de fórmula (II) se usa en una cantidad típicamente de 0,0001 a 0,02% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,01% en peso, el% en peso se basa en el peso total de la pasta papelera seca.

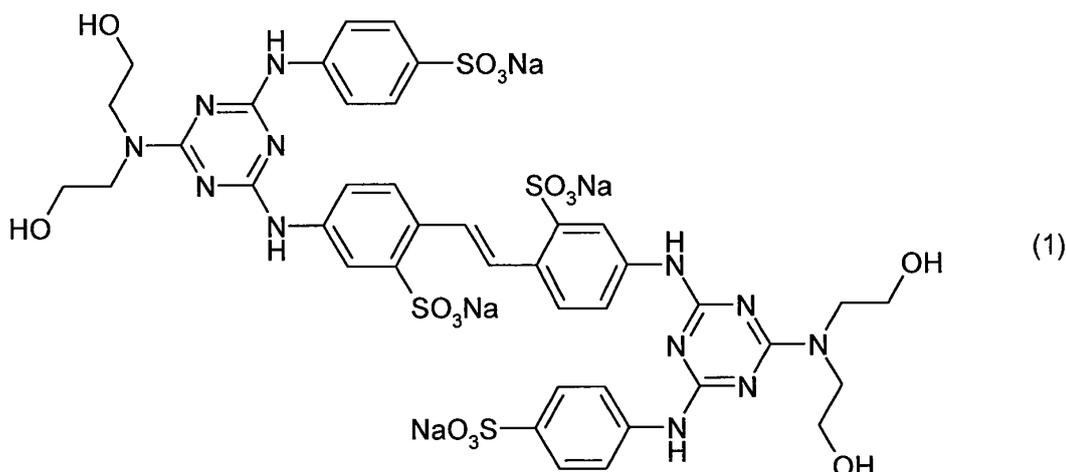
45 Las fibras en la masa de pasta papelera se pueden obtener de árboles de madera dura y/o de coníferas, y pueden comprender fibras vírgenes y/o fibras recicladas. Las fibras pueden estar blanqueadas o sin blanquear.

- 5 Además de uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II) y agua, la formulación acuosa puede contener opcionalmente uno o más auxiliares. Los ejemplos de tales auxiliares son, por ejemplo, anticongelantes, agentes dispersantes, espesantes sintéticos o naturales, vehículos, antiespumantes, emulsiones de cera, colorantes, sales inorgánicas, ayudas solubilizantes, conservantes, agentes complejantes, biocidas, reticulantes, pigmentos, resinas especiales, etc.
- 10 Además de uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), opcionalmente uno o más auxiliares y agua, la formulación acuosa puede contener subproductos formados durante la preparación de compuestos de fórmula (I) y compuestos de fórmula (II).
- 10 La formulación acuosa se puede preparar mezclando uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II) y opcionalmente uno o más auxiliares en forma de sólidos o en forma de disoluciones acuosas preformadas.
- 15 Uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), opcionalmente uno o más auxiliares y el agua se puede mezclar en cualquier orden o al mismo tiempo para formar la formulación acuosa.
- 15 Preferentemente, uno o más compuestos de fórmula (II), opcionalmente uno o más auxiliares y agua se añaden a una disolución acuosa preformada que contiene uno o más compuestos de fórmula (I) para formar la formulación acuosa.
- 20 Cuando se usa en forma de una disolución acuosa preformada, la concentración de compuesto de fórmula (I) en agua es preferentemente de 1 a 50% en peso, más preferentemente de 2 a 40% en peso, incluso más preferentemente de 10 a 30% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (I).
- 20 Cuando se usa en forma de una disolución acuosa preformada, la concentración de compuesto de fórmula (II) en agua es preferentemente de 0,001 a 30% en peso, más preferentemente de 0,01 a 25% en peso, incluso más preferentemente de 0,02 a 20% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (II).
- 25 El valor de pH de la formulación acuosa está típicamente en el intervalo de 5 a 13, preferentemente de 6 a 11, más preferentemente de 7 a 10. Cuando es necesario ajustar el pH de la formulación acuosa, los ácidos o bases pueden ser empleados. Los ejemplos de ácidos que se pueden emplear incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido acético. Los ejemplos de bases que se pueden emplear incluyen, pero no se limitan a, hidróxidos o carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, amoníaco o aminas.
- 30 La presente invención proporciona además un método para preparar papel blanco caracterizado por el hecho de que se usa la formulación acuosa que contiene uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), opcionalmente uno o más auxiliares y agua.
- 35 La presente invención, por lo tanto, proporciona un método para preparar papel blanco caracterizado por el hecho de que la formulación acuosa que contiene uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), opcionalmente uno o más auxiliares y agua se añade a la masa de pasta papelera antes de la formación de la hoja.
- Los siguientes ejemplos demostrarán la presente invención en más detalles. En la presente solicitud, si no se indica de otro modo, "partes" quiere decir "partes en peso" y "%" quiere decir "% en peso".

Ejemplos

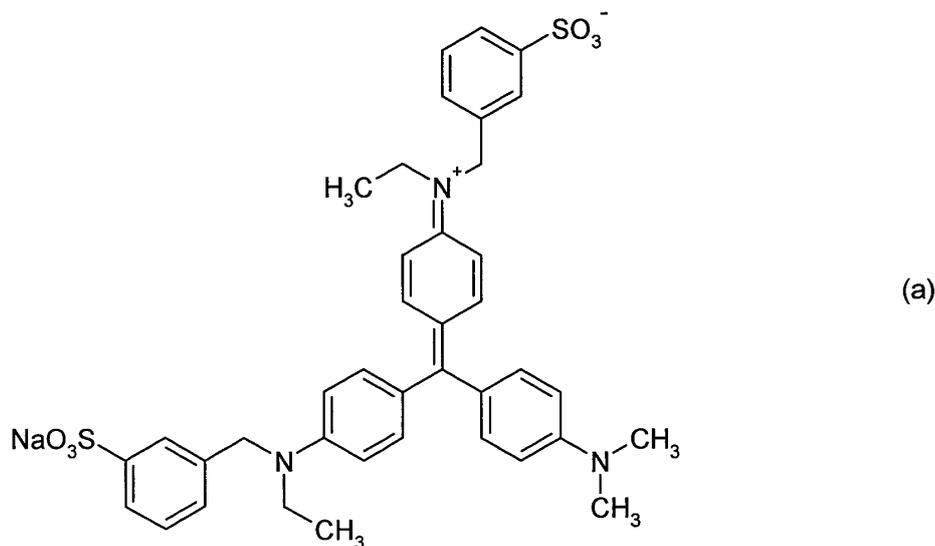
40 Ejemplo preparativo 1

- 45 Se prepara una disolución acuosa (S1) añadiendo lentamente 79 partes de agua a 921 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento GB 1114021 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para retirar sales y se concentró a 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para dar 1.000 partes de una disolución acuosa (S1) que contiene 0,199 moles por kg de compuesto de fórmula (1). La disolución acuosa resultante (S1) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.



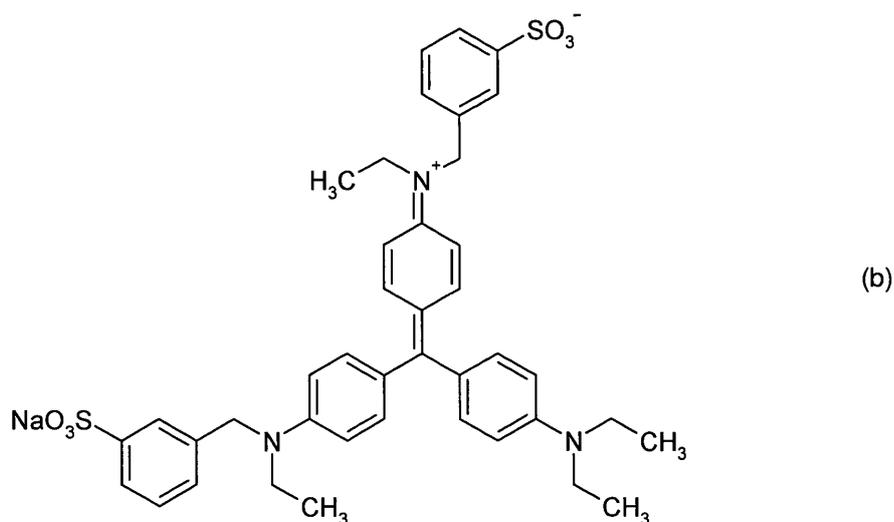
Ejemplo preparativo 1a

Se prepara una formulación acuosa (F1a) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (a) y 77 partes de agua a 921 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento GB 1114021 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para retirar sales y se concentró a 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F1a) que contiene el compuesto de fórmula (a) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación (F1a) acuosa total y 0,199 moles por kg de compuesto de fórmula (1). La formulación acuosa resultante (F1a) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.



Ejemplo preparativo 1b

Se prepara una formulación acuosa (F1b) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (b) y 77 partes de agua a 921 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento GB 1114021 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para eliminar sales y se concentró a 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F1b) que contiene compuesto de fórmula (b) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso de la formulación (F1b) acuosa total y 0,199 moles por kg de compuesto de fórmula (1). La formulación acuosa resultante (F1b) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

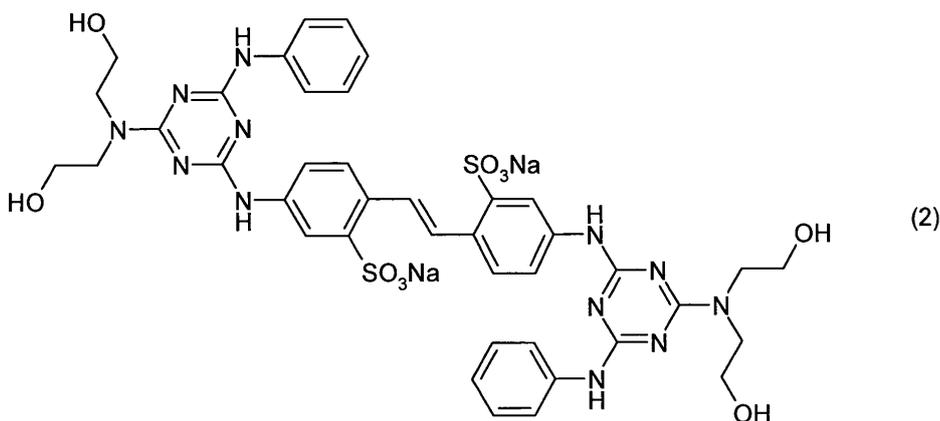


Ejemplo Comparativo 1c

Se prepara una formulación acuosa (F1c) añadiendo lentamente 18,2 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 11% en peso de C.I. Violeta directo 35, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución de acuosa de C.I. Violeta directo 35 preformada y 60,8 partes de agua a 921 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 0,216 moles por kg del compuesto de fórmula (1) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento GB 1114021 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para retirar sales y se concentró a 0,216 moles por kg de compuesto de fórmula (1)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F1c) que contiene C.I. Violeta directo 35 a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F1c) y 0,199 moles por kg de compuesto de fórmula (1). La formulación acuosa resultante (F1c) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 2

Se prepara una disolución acuosa (S2) añadiendo lentamente 26 partes de agua y 150 partes de urea a 824 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,250 moles por kg de compuesto de fórmula (2), sintetizada según el ejemplo 1 en el documento EP 0884312-A1, a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una disolución acuosa (S2) que contiene 0,206 moles por kg de compuesto de fórmula (2). La disolución acuosa resultante (S2) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.



Ejemplo preparativo 2a

Se prepara una formulación acuosa (F2a) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (a), 150 partes de urea y 24 partes de agua a 824 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,250 moles por kg de compuesto de fórmula (2) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F2a) que contiene el compuesto de fórmula (a) a una concentración de 0,2 peso %, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F2a) y 0,206 moles por kg de compuesto de fórmula (2). La formulación acuosa resultante (F2a) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 2b

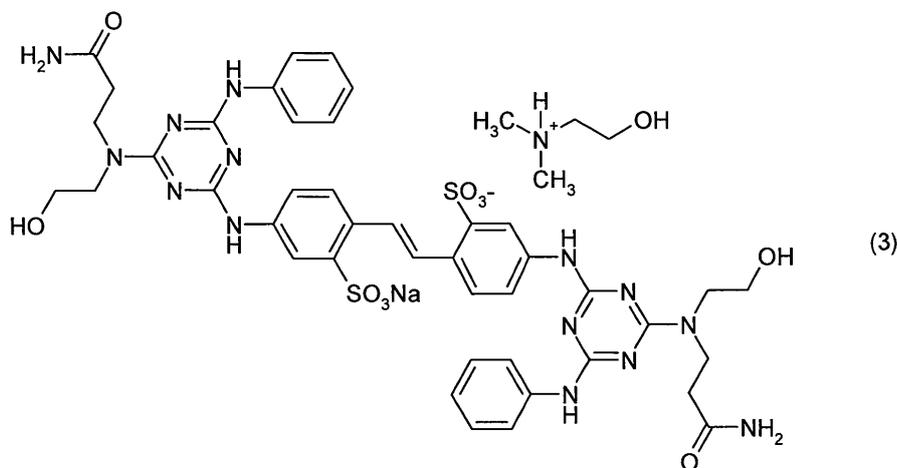
Se prepara una formulación acuosa (F2b) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (b), 150 partes de urea y 24 partes de agua a 824 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,250 moles por kg de compuesto de fórmula (2) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F2b) que contiene el compuesto de fórmula (b) a una concentración de 0,2 peso %, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F2b) y 0,206 moles por kg de compuesto de fórmula (2). La formulación acuosa resultante (F2b) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo comparativo 2c

Se prepara una formulación acuosa (F2c) añadiendo lentamente 18,2 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 11% en peso de C.I. Violeta directo 35, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa de C.I. Violeta directo 35 preformada, 150 partes de urea y 7,8 partes de agua a 824 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,250 moles por kg de compuesto de fórmula (2) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F2c) que contiene C.I. Violeta directo 35 a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F2c) y 0,206 moles por kg de compuesto de fórmula (2). La formulación acuosa resultante (F2c) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 3

Se prepara una disolución acuosa (S3) añadiendo lentamente 181 partes de agua a 819 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,238 moles por kg de compuesto de fórmula (3), sintetizada según el ejemplo 1 en el documento WO 2007/017336-A1, a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una disolución acuosa (S3) que contiene 0,195 moles por kg de compuesto de fórmula (3). La disolución acuosa resultante (S3) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.



25

Ejemplo preparativo 3a

Se prepara una formulación acuosa (F3a) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (a) y 179 partes de agua a 819 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,238 moles por kg de compuesto de fórmula (3) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F3a) que contiene el compuesto de fórmula (a) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F3a) y 0,195 moles por kg de compuesto de fórmula (3). La formulación acuosa resultante (F3a) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 3b

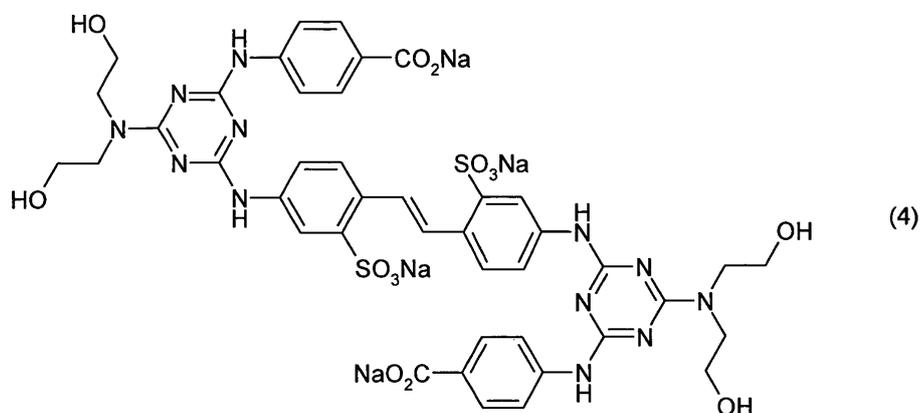
Se prepara una formulación acuosa (F3b) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (b) y 179 partes de agua a 819 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,238 moles por kg de compuesto de fórmula (3) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F3b) que contiene el compuesto de fórmula (b) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F3b) y 0,195 moles por kg de compuesto de fórmula (3). La formulación acuosa resultante (F3b) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo Comparativo 3c

Se prepara una formulación acuosa (F3c) añadiendo lentamente 18,2 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 11% en peso de C.I. Violeta directo 35, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada de C.I. Violeta directo 35 y 162,8 partes de agua a 819 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,238 moles por kg del compuesto de fórmula (3) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F3c) que contiene C.I. Violeta directo 35 en una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F3c) y 0,195 moles por kg del compuesto de fórmula (3). La formulación acuosa resultante (F3c) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 4

Se prepara una disolución acuosa (S4) añadiendo lentamente 157 partes de agua a 843 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento WO 2011/033064-A2 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para eliminar sales y se concentró a 0,210 moles por kg del compuesto de fórmula (4)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una disolución acuosa (S4) que contiene 0,177 moles por kg de compuesto de fórmula (4). La disolución acuosa resultante (S4) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.



Ejemplo preparativo 4a

Se prepara una formulación acuosa (F4a) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (a) y 155 partes de agua a 843 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento WO 2011/033064-A2 con la única diferencia de que la disolución final fue ultrafiltrada para retirar sales y se concentró a 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F4a) que contiene compuesto de fórmula (a) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F4a) y 0,177 moles por kg de compuesto de fórmula (4). La formulación acuosa resultante (F4a) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo preparativo 4b

Se prepara una formulación acuosa (F4b) añadiendo lentamente 2 partes de compuesto de fórmula (b) y 155 partes de agua a 843 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento WO 2011/033064-A2 con la única diferencia de que la disolución final fue ultrafiltrada para retirar sales y se concentró a 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4)) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F4b) que contiene compuesto de fórmula (b) a una concentración de 0,2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F4b) y 0,177 moles por kg de compuesto de fórmula (4). La formulación acuosa resultante (F4b) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo Comparativo 4c

Se prepara una formulación acuosa (F4c) añadiendo lentamente 18,2 partes de una disolución acuosa preformada que contiene 11% en peso de C.I. Violeta directo 35, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada de C.I. Violeta directo 35 y 138,8 partes de agua a 843 partes de una mezcla acuosa preformada que contiene 0,210 moles por kg del compuesto de fórmula (4) (sintetizado según el ejemplo 1 en el documento WO 2011/033064-A2 con la única diferencia de que la disolución final se ultrafiltró para eliminar sales y se concentró a

- 5 0,210 moles por kg de compuesto de fórmula (4) a temperatura ambiente con agitación eficiente. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a temperatura ambiente para proporcionar 1.000 partes de una formulación acuosa (F4c) que contiene C.I. Violeta directo 35 a una concentración de 0.2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la formulación acuosa final (F4c) y 0,177 moles por kg de compuesto de fórmula (4). La formulación acuosa resultante (F4c) tiene un pH en el intervalo de 8,0 a 9,0.

Ejemplo de aplicación 1

- 10 La disolución (S1) y las formulaciones (F1a), (F1b) y (F1c) preparadas según el Ejemplo preparativo 1, 1a, 1b y el ejemplo comparativo 1c, respectivamente, se añaden a un intervalo de concentraciones de 0 a 2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de fibra seca a 200 partes de una suspensión acuosa al 2,5% de una mezcla 50:50 de celulosa de sulfito de abeto blanqueada y la celulosa de sulfito de haya blanqueada batida hasta una humedad Schopper Riegler de 20°SR. Las suspensiones se agitan durante 5 minutos, a continuación se diluyen a 1.000 partes. Se prepara a continuación una hoja de papel estirando la suspensión a través de una malla de alambre. Después de ser prensado y secado, el papel se mide para determinar la blancura y brillo en un espectrofotómetro Minolta calibrado.
- 15 Los resultados se representan en la tabla 1a y 1b respectivamente y muestran claramente la mejora significativa en la blancura mientras se evitan las desventajas caracterizadas por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo).

Tabla 1a

Conc. %	Blancura CIE		
	Disolución (S1) del ejemplo preparativo 1	Formulación (F1a) del ejemplo preparativo 1a	Formulación (F1b) del ejemplo preparativo 1b
0,0	64,1	64,1	64,1
0,4	109,7	114,9	113,5
0,8	119,6	124,2	123,9
1,2	124,2	131,3	129,5
1,6	126,8	134,1	133,1
2,0	125,7	136,6	135,5

20 Tabla 1b

Conc. %	Brillo			
	Disolución (S1) del ejemplo preparativo 1	Formulación (F1a) del ejemplo preparativo 1a	Formulación (F1b) del ejemplo preparativo 1b	Formulación (F1c) del ejemplo comparativo 1c
0,0	84,4	84,4	84,4	84,4
0,4	100,3	101,3	101,0	98,5
0,8	104,6	104,4	104,7	99,7
1,2	107,0	106,8	106,9	100,3
1,6	108,5	107,8	107,8	99,5
2,0	108,6	108,3	108,9	98,8

Ejemplo de aplicación 2

- 25 La disolución (S2) y las formulaciones (F2a), (F2b) y (F2c) preparadas según el Ejemplo preparativo 2, 2a, 2b y el ejemplo comparativo 2c, respectivamente, se añaden a un intervalo de concentraciones de 0 a 2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de fibra seca a 200 partes de una suspensión acuosa al 2,5% de una mezcla 50:50 de celulosa de sulfito de abeto blanqueada y celulosa de sulfito de haya blanqueada batida a una humedad Schopper Riegler de 20°SR. Las suspensiones se agitan durante 5 minutos, a continuación se diluyen a 1.000

partes. Se prepara a continuación una hoja de papel estirando la suspensión a través de una malla de alambre Después de ser prensado y secado, el papel se mide para determinar la blancura en un espectrofotómetro Minolta calibrado.

5 Los resultados se representan en la tabla 2a y 2b respectivamente y muestran claramente la mejora significativa en la blancura mientras se evitan las desventajas caracterizadas por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo).

Tabla 2a

Conc. %	Blancura CIE		
	Disolución (S2) del ejemplo preparativo 2	Formulación (F2a) del ejemplo preparativo 2a	Formulación (F2b) del ejemplo preparativo 2b
0,0	64,1	64,1	64,1
0,4	112,5	116,8	115,4
0,8	120,3	124,4	123,9
1,2	125,2	128,7	128,7
1,6	126,0	131,3	131,7
2,0	127,7	133,4	132,9

Tabla 2b

Conc. %	Brillo			
	Disolución (S2) del ejemplo preparativo 2	Formulación (F2a) del ejemplo preparativo 2a	Formulación (F2b) del ejemplo preparativo 2b	Formulación (F2c) del ejemplo comparativo 2c
0,0	84,4	84,4	84,4	84,4
0,4	101,5	102,6	102,0	100,1
0,8	105,0	105,3	105,0	101,2
1,2	107,5	106,8	106,7	101,0
1,6	108,2	107,7	107,9	100,7
2,0	109,3	108,2	108,1	99,6

10

Ejemplo de aplicación 3

15 La disolución (S3) y las formulaciones (F3a), (F3b) y (F3c) preparadas según el Ejemplo preparativo 3, 3a, 3b y el Ejemplo comparativo 3c, respectivamente, se añaden a un intervalo de concentraciones de 0 a 2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de fibra seca a 200 partes de una suspensión acuosa al 2,5% de una mezcla 50:50 de celulosa de sulfito de abeto blanqueada y celulosa de sulfito de haya blanqueada batida a una humedad Schopper Riegler de 20°SR. Las suspensiones se agitan durante 5 minutos, a continuación se diluyen a 1.000 partes. Se prepara a continuación una hoja de papel estirando la suspensión a través de una malla de alambre Después de ser prensado y secado, el papel se mide para determinar la blancura en un espectrómetro Minolta calibrado.

20 Los resultados se representan en la tabla 3a y 3b respectivamente y muestran claramente la mejora significativa en la blancura mientras se evitan las desventajas caracterizadas por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo).

Tabla 3a

Conc. %	Blancura CIE		
	Disolución (S3) del ejemplo preparativo 3	Formulación (F3a) del ejemplo preparativo 3a	Formulación (F3b) del ejemplo preparativo 3b
0,0	64,1	64,1	64,1
0,4	112,3	116,4	116,1
0,8	119,7	126,6	125,6
1,2	123,9	132,0	130,7
1,6	126,1	135,1	134,2
2,0	126,1	138,4	135,3

Tabla 3b

Conc. %	Brillo			
	Disolución (S3) del ejemplo preparativo 3	Formulación (F3a) del ejemplo preparativo 3a	Formulación (F3b) del ejemplo preparativo 3b	Formulación (F3c) del ejemplo comparativo 3c
0,0	84,4	84,4	84,4	84,4
0,4	101,4	101,9	102,0	99,4
0,8	104,7	105,6	105,1	100,0
1,2	106,9	107,3	106,9	100,5
1,6	108,4	108,1	107,9	99,3
2,0	108,7	108,8	107,8	98,3

5 Ejemplo de aplicación 4

La disolución (S4) y las formulaciones (F4a), (F4b) y (F4c) preparadas según el Ejemplo preparativo 4, 4a, 4b y el Ejemplo comparativo 4c, respectivamente, se añaden a un intervalo de concentraciones de 0 a 2% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de fibra seca a 200 partes de una suspensión acuosa al 2,5% de una mezcla 50:50 de celulosa de sulfito de abeto blanqueada y celulosa de sulfito de haya blanqueada batida a una humedad Schopper Riegler de 20°SR. Las suspensiones se agitan durante 5 minutos, a continuación se diluyen a 1.000 partes. Se prepara a continuación una hoja de papel estirando la suspensión a través de una malla de alambre. Después de ser prensado y secado, el papel se mide para determinar la blancura en un espectrofotómetro Minolta calibrado.

Los resultados se representan en la tabla 4a y 4b respectivamente y muestran claramente la mejora significativa en la blancura mientras se evitan las desventajas caracterizadas por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo).

Tabla 4a

Conc. %	Blancura CIE		
	Disolución (S4) del ejemplo preparativo 4	Formulación (F4a) del ejemplo preparativo 4a	Formulación (F4b) del ejemplo preparativo 4b
0,0	64,1	64,1	64,1
0,4	109,1	116,5	114,4
0,8	119,7	126,0	126,9
1,2	125,0	131,6	132,3
1,6	125,7	132,3	133,7
2,0	126,1	133,9	135,2

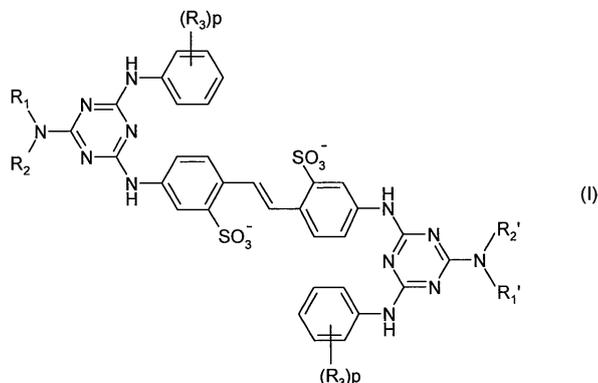
Tabla 4b

Conc. %	Brillo			
	Disolución (S4) del ejemplo preparativo 4	Formulación (F4a) del ejemplo preparativo 4a	Formulación (F4b) del ejemplo preparativo 4b	Formulación (F4c) del ejemplo comparativo 4c
0,0	85,5	85,5	85,5	85,5
0,4	99,9	101,9	100,8	99,5
0,8	104,5	105,1	105,5	100,9
1,2	107,8	107,1	107,4	100,5
1,6	108,6	107,3	107,8	99,5
2,0	109,1	107,5	108,2	99,1

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar papel blanco que comprende añadir a la masa de pasta papelera una formulación acuosa que comprende

a) por lo menos un abrillantador óptico de fórmula (I)



5

en la que

la carga aniónica en el abrillantador se equilibra mediante una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, amonio que está di-, tri o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C₁-C₄ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos,

10

y

R₁ y R₁' son iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo de C₂-C₄ lineal o ramificado, CH₂CO₂⁻, CH₂CH₂CONH₂ o CH₂CH₂CN, y

15

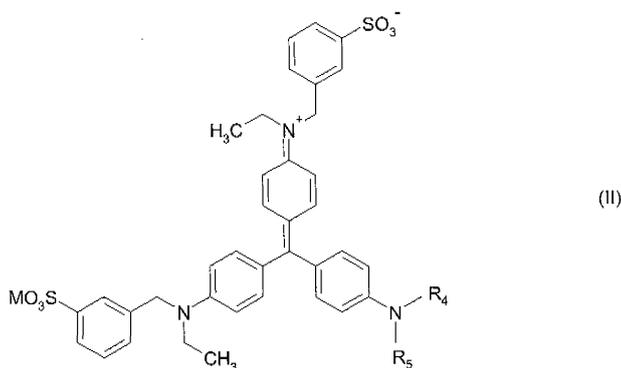
R₂ y R₂' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo de C₂-C₄ lineal o ramificado, CH₂CO₂⁻, CH(CO₂⁻)CH₂CO₂⁻, o CH₂CH₂SO₃⁻,

R₃ quiere decir hidrógeno, -CO₂⁻ o -SO₃⁻ y

p es 0, 1 o 2,

20

b) por lo menos un colorante de matizado de fórmula (II)



(II)

en la que en los compuestos de fórmula (II)

R₄ quiere decir H, metilo o etilo,

R₅ quiere decir parametoxifenilo, metilo o etilo,

25

M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, amonio que está mono-, di- tri- o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C₁-C₄ alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos.

c) opcionalmente uno o más auxiliares y

d) agua.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que en compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{SO}_3^-$ y p es 1, el grupo $-\text{SO}_3^-$ está en la posición 4 del anillo fenilo.
- 5 3. Un método según la reivindicación 1, en el que en compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{SO}_3^-$ y p es 2, los grupos $-\text{SO}_3^-$ están en las posiciones 2,5 del anillo fenilo.
4. Un método según la reivindicación 1, en el que en compuestos de fórmula (I) en la que R_3 es $-\text{CO}_2^-$ y p es 1, el grupo $-\text{CO}_2^-$ está en la posición 2 ó 4 del anillo fenilo.
- 10 5. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en compuestos de fórmula (I) la carga aniónica sobre el abrillantador está equilibrada por una carga catiónica compuesta de uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados el grupo que consiste en hidrógeno, catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri-, o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 , amonio que está mono-, di-, tri-, o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C_1 - C_4 alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos.
- 15 6. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en compuestos de fórmula (I) la carga aniónica sobre el abrillantador está equilibrada por una carga catiónica compuesta de uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados el grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , amonio que está mono-, di-, tri-, o tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 , amonio que está mono-, di-, tri-, o tetra-sustituido con una mezcla de radical de C_1 - C_4 alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos.
- 20 R_1 y R_1' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, α -metilpropilo, β -metilpropilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,
- R_2 y R_2' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es metilo, etilo, propilo, α -metilpropilo, β -metilpropilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}(\text{CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$,
- 25 R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y
p es 0, 1 o 2,
7. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en compuestos de fórmula (I) la carga aniónica sobre el abrillantador está equilibrada por una carga catiónica compuesta de uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste en Na^+ , K^+ , trietanolamonio, N-hidroxietil-N,N-dimetilamonio, N-hidroxietil-N,N-dietilamonio o mezclas de dichos compuestos,
- 30 R_1 y R_1' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, etilo, propilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$,
- R_2 y R_2' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es etilo, propilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, CH_2CO_2^- , $\text{CH}(\text{CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, y
- 35 R_3 quiere decir hidrógeno, $-\text{CO}_2^-$ o $-\text{SO}_3^-$ y
p es 0, o 1.
8. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (I) se usa en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la pasta papelera seca.
- 40 9. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en compuestos de fórmula (II)
- R_4 quiere decir metilo o etilo,
- R_5 quiere decir metilo o etilo,
- M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$, amonio que está mono-, di- tri- tetra-sustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 , amonio que está di-, tri-, tetra-sustituido con una mezcla de radical de C_1 - C_4 alquilo lineal o ramificado e hidroxialquilo lineal o ramificado o mezclas de dichos compuestos.
10. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en compuestos de

fórmula (II)

R₄ quiere decir metilo o etilo,

R₅ quiere decir metilo o etilo,

5 M quiere decir un catión seleccionado del grupo que consiste en Na⁺, K⁺, trietanolamonio, N-hidroxietyl-N,N-dimetilamonio, N-hidroxietyl-N,N-dietilamonio o mezclas de dichos compuestos.

11. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (II) se usa en una cantidad de 0,0001 a 0,02% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,01% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la pasta papelera seca.

10 12. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que la formulación acuosa opcionalmente contiene uno o más auxiliares, los ejemplos de tales auxiliares son, por ejemplo, anticongelantes, agentes dispersantes, espesantes naturales o sintéticos, vehículos, desespumantes, emulsiones de cera, colorantes, sales inorgánicas, ayudas de solubilización, conservantes, agentes complejantes, biocidas, reticulantes, pigmentos o resinas especiales.

15 13. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que la formulación acuosa se prepara mezclando uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II) y opcionalmente uno o más auxiliares en forma de sólidos o de disoluciones acuosas preformadas.

14. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la disolución acuosa, la concentración de compuesto de fórmula (I) en agua es de 1 a 50% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (I).

20 15. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la disolución acuosa, la concentración de compuesto de fórmula (II) en agua es preferentemente de 0,001 a 30% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la disolución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (II).

16. Un método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que el valor del pH de la formulación acuosa está en el intervalo de 5 a 13.

25