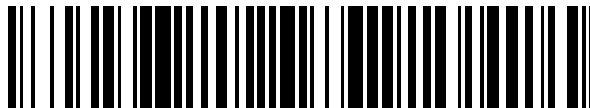


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 398**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2011 PCT/EP2011/000546**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11098237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2011 E 11702406 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2534301**

54 Título: **Composiciones acuosas de apresto para matización en aplicaciones de prensa de apresto**

30 Prioridad:

**11.02.2010 EP 10001405**

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

**13.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLEIN, CEDRIC y  
GRETHER-SCHENE, HEIDRUN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 689 398 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas de apresto para matización en aplicaciones de prensa de apresto

La presente invención se refiere a composiciones acuosas de apresto que comprenden derivados de abrillantador óptico de diaminoestilbeno, tintes matizantes, ligantes y eventualmente sales de metales divalentes que pueden usarse para el abrillantamiento óptico de sustratos, incluyendo sustratos adecuados para impresión de chorro de tinta de gran calidad.

## Antecedentes de la invención

Unos niveles altos de blancura y brillo son parámetros importantes para el usuario final de productos de papel. Las materias primas más importantes de la industria de la elaboración del papel son celulosa, pulpa y lignina, que absorben de manera natural la luz azul y, por lo tanto, son de color amarillento e imparten un aspecto apagado al papel.

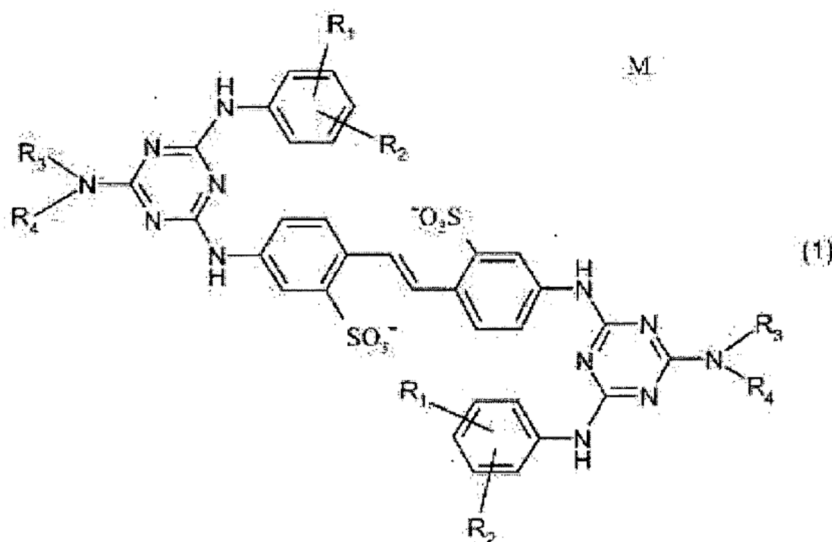
La distinción entre blancura y brillo es bien conocida para los expertos en la técnica y se discute, por ejemplo, en WO 0 218 705 A1.

Los abrillantadores ópticos se usan en la industria de la elaboración del papel para compensar la absorción de luz azul absorbiendo luz UV con una longitud de onda máxima de 350 - 360 nm y convirtiéndola en luz azul visible con una longitud de onda máxima de 440 nm.

Está bien establecido que, además de abrillantadores ópticos, se pueden añadir al papel ciertos tintes o pigmentos matizantes para conseguir un mayor nivel de blancura y para controlar el matiz del papel blanco.

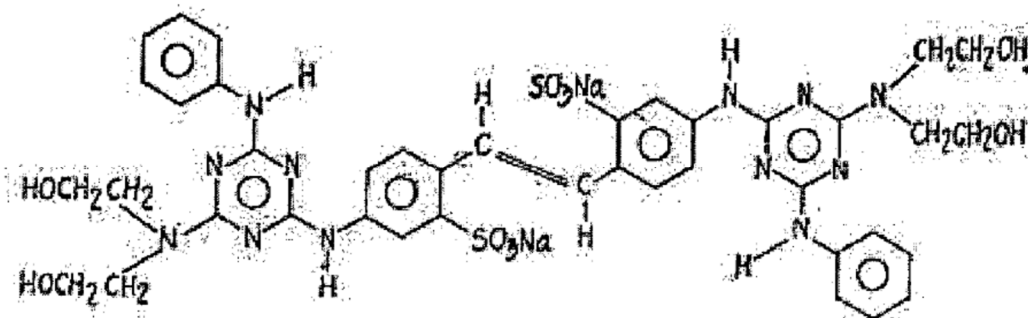
WO 0 218 705 A1, sin embargo, enseña que el uso de tintes o pigmentos matizantes, aun teniendo un efecto positivo sobre la blancura, tiene un efecto negativo sobre el brillo. La solución a este problema es añadir abrillantador óptico adicional, caracterizándose la ventaja reivindicada en WO 0 218 705 A1 por el uso de una mezcla que comprende al menos un tinte directo (ejemplificado por el CI Direct Violet 35) o pigmento y al menos un abrillantador óptico.

WO 2009/118247 se refiere a sales mixtas de abrillantadores ópticos de fórmula (I), donde M representa una mezcla de cationes de magnesio con otro catión que proporciona efectos superiores de abrillantamiento óptico cuando se aplica a la superficie del papel:



US 4.210.488 se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia en seco del papel y para mejorar el efecto de los abrillantadores ópticos en la preparación del papel, que incluye la etapa de adición de cargas y/o pigmentos y de abrillantadores aniónicos al proceso de elaboración del papel. La mejora comprende la adición a la pulpa de elaboración del papel de un haluro de polipiridina absorbido en un estado disperso sobre un soporte orgánico o inorgánico de partículas finas antes de añadir el abrillantador aniónico.

GB 1293804 A se refiere a un abrillantador óptico de fórmula (I) y con un método de fabricación del mismo:



I

EP 0 899 373 A1 se refiere a un procedimiento para aumentar la blancura de una pulpa que contiene lignina, que comprende la adición a una suspensión acuosa, que incluye una pulpa que contiene lignina, de un agente blanqueante fluorescente y eventualmente un agente quelante.

- 5 Sorprendentemente, la solicitante ha descubierto ahora una composición de apresto que comprende un abrillantador óptico y un tinte matizante que permite al fabricante de papel alcanzar un alto nivel de blancura sin pérdida significativa de brillo.

Por lo tanto, el fin de la presente invención es proporcionar composiciones acuosas de apresto que contienen derivados de abrillantador óptico de diaminoestilbeno, tintes matizantes, ligantes y eventualmente sales de metales divalentes que dan mayores niveles de gran blancura evitando al mismo tiempo la pérdida de brillo, caracterizadas por el uso de tintes o pigmentos matizantes cuando se aplican al papel en la prensa de apresto.

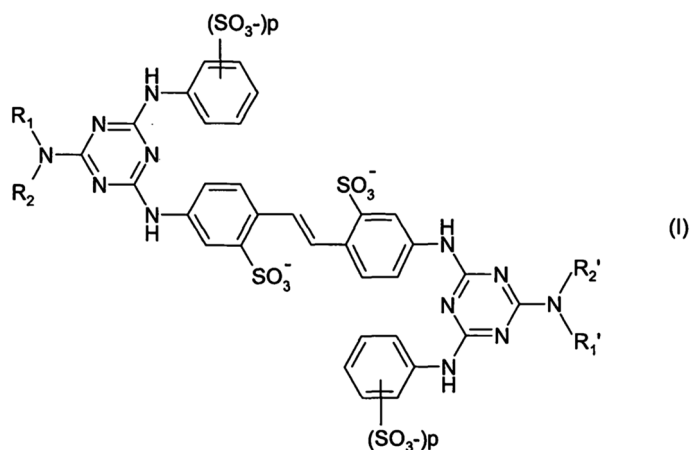
10

La presente invención proporciona además un procedimiento para el abrillantamiento óptico y el tintado de sustratos de papel, caracterizado por usar una composición acuosa de apresto que contiene al menos un abrillantador óptico, al menos un tinte matizante, al menos un ligante y eventualmente al menos una sal de metal divalente.

15 **Descripción de la invención**

La presente invención, por lo tanto, proporciona composiciones acuosas de apresto para el abrillantamiento óptico de sustratos, preferiblemente papel, que comprenden

- (a) al menos un abrillantador óptico de fórmula (I)



- 20 en donde

la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

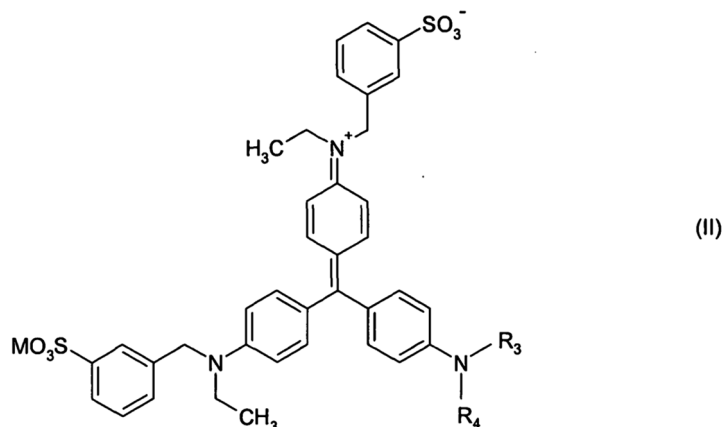
25

R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, bencilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> y/o R<sub>1</sub>' y R<sub>2</sub>', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, significan un anillo de morfolina, y

5 p es 0, 1 ó 2;

(b) al menos un tinte de fórmula (II)



en donde

R<sub>3</sub> significa H, metilo o etilo;

10 R<sub>4</sub> significa parametoxifenilo, metilo o etilo;

M significa un catión seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

15 (c) al menos un ligante;

(d) eventualmente, una o más sales de metales divalentes, y

(e) agua.

En los compuestos de fórmula (I) para los que p es 1, el grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup> está preferiblemente en la posición 4 del grupo fenilo. En los compuestos de fórmula (I) para los que p es 2, los grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup> están preferiblemente en las posiciones 2,5 del grupo fenilo.

20 Son compuestos preferidos de fórmula (I) aquéllos en los que

la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

25 R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y

30 p es 0, 1 ó 2.

Son compuestos más preferidos de fórmula (I) aquéllos en los que

la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

35 R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, α-metilpropilo, β-metilpropilo, β-hidroxietilo, β-hidroxiopropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

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

p es 0, 1 ó 2.

Son compuestos especialmente preferidos de fórmula (I) aquéllos en los que

- 5 la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y trietanolamonio, o mezclas de dichos compuestos;

$R_1$  y  $R_1'$  pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, etilo, propilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  o  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ;

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

p es 1 ó 2.

La concentración de compuestos de fórmula (I) en la composición de apresto puede estar entre 0,2 y 30 g/l, preferiblemente entre 1 y 25 g/l, lo más preferiblemente entre 2 y 20 g/l.

- 15 Son compuestos preferidos de fórmula (II) aquéllos en los que

$R_3$  significa H, metilo o etilo;

$R_4$  significa parametoxifenilo, metilo o etilo;

- 20 M significa un catión seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o mezclas de dichos compuestos.

Son compuestos más preferidos de fórmula (II) aquéllos en los que

$R_3$  significa metilo o etilo;

$R_4$  significa metilo o etilo;

- 25 M significa un catión seleccionado del grupo consistente en  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ , amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o mezclas de dichos compuestos.

Son compuestos especialmente preferidos de fórmula (II) aquéllos en los que

$R_3$  significa metilo;

$R_4$  significa metilo;

- M significa un catión seleccionado del grupo consistente en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y trietanolamonio o mezclas de dichos compuestos.

- 30 La concentración de compuestos de fórmula (II) en la composición de apresto puede estar entre 0,01 y 20 mg/l, preferiblemente entre 0,05 y 10 mg/l, lo más preferiblemente entre 0,1 y 5 mg/l.

- 35 El ligante es típicamente un almidón enzimáticamente o químicamente modificado, por ej., almidón oxidado, almidón hidroxietilado o almidón acetilado. El almidón puede ser también almidón nativo, almidón aniónico, un almidón catiónico o un almidón anfotérico, dependiendo de la realización particular que se esté poniendo en práctica. Aunque la fuente de almidón puede ser cualquiera, como ejemplos de fuentes de almidón se incluyen el maíz, el trigo, la patata, el arroz, la tapioca y el sagú. También se pueden usar uno o más ligantes secundarios, por ej., alcohol polivinílico.

La concentración de ligantes en la composición de apresto puede estar entre el 1 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 20% en peso, lo más preferiblemente entre el 5 y el 15% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la composición de apresto.

- 40 Las sales de metales divalentes preferidas se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, formiato de calcio, formiato de magnesio, acetato de calcio, acetato de magnesio, citrato de calcio, citrato de magnesio, gluconato de calcio, gluconato de magnesio, ascorbato de calcio, ascorbato de magnesio, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, bisulfito de calcio, bisulfito de magnesio, ditionito de calcio, ditionito de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, tiosulfato de calcio, tiosulfato de magnesio o mezclas de dichos compuestos.

Las sales de metales divalentes más preferidas se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de

magnesio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, tiosulfato de calcio o tiosulfato de magnesio o mezclas de dichos compuestos.

Las sales de metales divalentes especialmente preferidas se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de calcio o sulfato de magnesio o mezclas de dichos compuestos.

- 5 Cuando la composición de apresto contiene sales de metales divalentes, la concentración de sales de metales divalentes en la composición de apresto puede estar entre 0,1 y 100 g/l, preferiblemente entre 0,5 y 75 g/l, lo más preferiblemente entre 1 y 50 g/l.

10 Cuando la sal de metal divalente es una mezcla de una o más sales de calcio y una o más sales de magnesio, la cantidad de sales de calcio puede ser del 0,1 al 99,9% en peso, estando basado el % en peso en el peso total de sales de metales divalentes.

15 El valor del pH de la composición de apresto es típicamente de 5 a 13, preferiblemente de 6 a 11. Cuando es necesario ajustar el pH de la composición de apresto, se pueden emplear ácidos o bases. Como ejemplos de ácidos que pueden ser empleados, se incluyen, aunque sin limitación, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido acético. Como ejemplos de bases que pueden ser empleadas, se incluyen, aunque sin limitación, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos.

20 Además de uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), uno o más ligantes, eventualmente una o más sales de metales divalentes y agua, la composición de apresto puede contener subproductos formados durante la preparación de los compuestos de fórmula (I) y de los compuestos de fórmula (II), así como otros aditivos convencionales para el papel. Son ejemplos de dichos aditivos vehículos, desespumantes, emulsiones de cera, tintes, sales inorgánicas, ayudas de solubilización, conservantes, agentes complejantes, biocidas, agentes aprestantes de superficie, reticulantes, pigmentos, etc.

25 Eventualmente, la composición de apresto puede contener polietilenglicol. Cuando la composición de apresto contiene polietilenglicol, la proporción en partes de polietilenglicol por parte de compuestos de fórmula (I) puede ser de 0,05/1 a 2/1, preferiblemente de 0,1/1 a 1,5/1, más preferiblemente de 0,15/1 a 1/1, para funcionar como un así llamado vehículo con objeto de reforzar los rendimientos de los compuestos de fórmula (I) o de los compuestos de fórmula (II). El polietilenglicol que puede ser empleado como vehículo puede tener un peso molecular medio de 100 a 8.000, preferiblemente de 200 a 6.000, lo más preferiblemente de 300 a 4.500.

30 Eventualmente, la composición de apresto puede contener alcohol polivinílico. Cuando la composición de apresto contiene alcohol polivinílico, la proporción en partes de alcohol polivinílico por parte de compuestos de fórmula (I) puede ser de 0,005/1 a 1/1, preferiblemente de 0,025/1 a 0,5/1, más preferiblemente de 0,05/1 a 0,3/1, para funcionar como un así llamado vehículo con objeto de reforzar los rendimientos de los compuestos de fórmula (I) o de los compuestos de fórmula (II). El alcohol polivinílico que puede ser empleado como vehículo tiene un grado de hidrólisis superior o igual al 60% y una viscosidad Brookfield entre 1 y 60 mPa.s para una solución acuosa al 4% a 20°C. Preferiblemente, el grado de hidrólisis está entre el 70% y el 95%, y la viscosidad Brookfield está entre 1 y 50 mPa.s (solución acuosa al 4% a 20°C). Más preferiblemente, el grado de hidrólisis está entre el 70% y el 90%, y la viscosidad Brookfield está entre 1 y 40 mPa.s (solución acuosa al 4% a 20°C).

35 La composición de apresto puede ser preparada añadiendo uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más compuestos de fórmula (II), eventualmente una o más sales de metales divalentes y agua a una solución acuosa preformada del ligante a una temperatura entre 20°C y 90°C.

40 Se pueden añadir los compuestos de fórmula (I), los compuestos de fórmula (II) y eventualmente las sales de metales divalentes en cualquier orden, o al mismo tiempo, a la solución acuosa preformada que contiene el ligante a una temperatura entre 20°C y 90°C.

45 Se pueden añadir los compuestos de fórmula (I), los compuestos de fórmula (II) y eventualmente las sales de metales divalentes como polvos o como soluciones acuosas preformadas a la solución acuosa preformada que contiene el ligante a una temperatura entre 20°C y 90°C.

Cuando se usa como una solución acuosa preformada, la concentración de compuesto de fórmula (I) en agua es preferiblemente del 1 al 50% en peso, más preferiblemente del 2 al 40% en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 30% en peso, basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (I).

50 Cuando se usa como una solución acuosa preformada, la concentración de compuesto de fórmula (II) en agua es preferiblemente del 0,1 al 25% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 20% en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 10% en peso, basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa preformada que contiene el compuesto de fórmula (II).

55 Cuando se usa como una solución acuosa preformada, la concentración de sal de metal divalente en agua es preferiblemente del 1 al 80% en peso, más preferiblemente del 2 al 70% en peso, incluso más preferiblemente del 3

al 60% en peso, basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa preformada que contiene la sal de metal divalente.

Otro objeto de la invención, por lo tanto, es el uso de las composiciones de apresto según se ha definido anteriormente, también en todas sus realizaciones preferidas, preferiblemente para el abrillantamiento óptico de sustratos celulósicos, por ej., tejidos, no tejidos o más preferiblemente papel.

La composición de apresto puede ser aplicada a la superficie de un sustrato de papel mediante cualquier método de tratamiento superficial conocido en la técnica. Como ejemplos de métodos de aplicación, se incluyen aplicaciones con prensa de apresto, aplicación de apresto con calandra, aprestado en tina+, aplicaciones de revestimiento y aplicaciones de pulverización. (Véanse, por ejemplo, las páginas 283-286 de Handbook for Pulp & Paper Technologists, de G.A. Smook, 2ª Edición, Angus Wilde Publications, 1992, y US 2007/0277950). El método preferido de aplicación es en la prensa de apresto, tal como prensa de apresto de pudelaje. Se pasa una lámina de papel preformada a través de una línea de contacto entre dos rodillos que se inunda con la composición de apresto. El papel absorbe algo de la composición, eliminándose el resto en la línea de contacto.

El sustrato de papel contiene una trama de fibras de celulosa que pueden proceder de cualquier planta fibrosa. Preferiblemente, las fibras de celulosa proceden de madera dura y/o madera blanda. Las fibras pueden ser fibras vírgenes o fibras recicladas, o cualquier combinación de fibras vírgenes y recicladas.

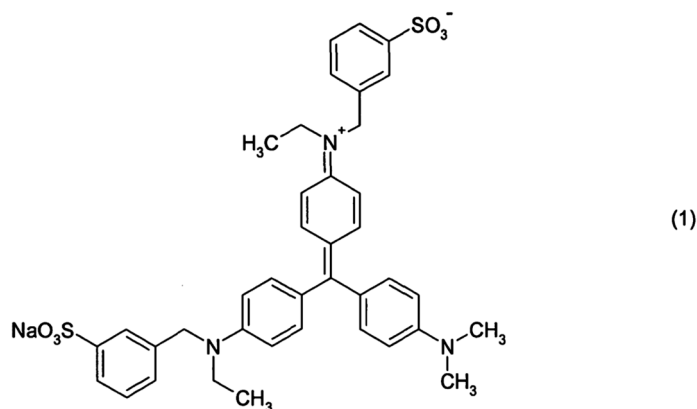
Las fibras de celulosa contenidas en el sustrato de papel pueden ser modificadas por métodos físicos y/o químicos, como se describe, por ejemplo, en los Capítulos 13 y 15, respectivamente, del Handbook for Pulp & Paper Technologists, de G.A. Smook, 2ª Edición, Angus Wilde Publications, 1992. Un ejemplo de una modificación química de la fibra de celulosa es la adición de un abrillantador óptico, como se describe, por ejemplo, en EP 0 884 312, EP 0 899 373, WO 02/055646, WO 2006/061399 y WO 2007/017336.

Los siguientes ejemplos demostrarán la presente invención con más detalles. En la presente solicitud, si no se indica lo contrario, "partes" significa "partes en peso" y "%" significa "% en peso".

### Ejemplos

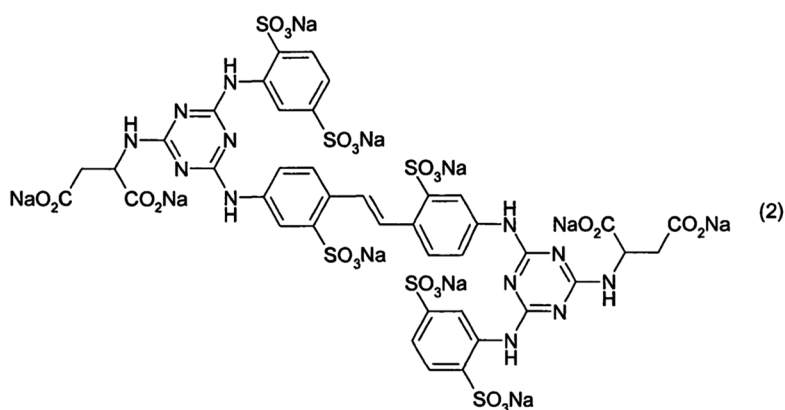
#### Ejemplo preparativo 1

Se prepara una solución acuosa matizante (S1) que contiene compuesto de fórmula (1) añadiendo lentamente 40 partes de compuesto de fórmula (1) a 460 partes de agua a temperatura ambiente con agitación eficaz. Se agita la solución obtenida durante 1 hora y se filtra para eliminar las partículas insolubles. La solución matizante resultante (S1) tiene un pH de 6,0 a 7,0 y contiene un 8% en peso de compuesto de fórmula (1), basándose el % en peso en el peso total de la solución matizante acuosa final (S1).



#### Ejemplo de aplicación 1

Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución matizante acuosa (S1) que contiene compuesto de fórmula (1) preparada según el Ejemplo preparativo 1 en una gama de concentraciones de 0 a 30 mg/l (de 0 a 2,4 mg/l de compuesto de fórmula (1) en base al sólido seco) a una solución acuosa agitada que contiene cloruro de calcio (35 g/l), compuesto de fórmula (2) (7,5 g/l) y un almidón aniónico (50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial. Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano. Se deja que el papel secado se acondicione y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente, y muestran claramente que la presente invención proporciona un elevado nivel de blancura sin pérdida significativa de brillo.



Ejemplo de aplicación comparativo 1

5 Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución acuosa de CI Direct Violet 35 (aprox. 11% en peso de CI Direct Violet 35 seco, basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa de CI Direct Violet 35) en una gama de concentraciones de 0 a 30 mg/l (de 0 a 3,3 mg/l en base al compuesto CI Direct Violet 35 seco) a una solución acuosa agitada que contiene cloruro de calcio (35 g/l), compuesto de fórmula (2) (7,5 g/l) y un almidón aniónico (50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial. Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano.

10 Se deja que el papel secado se acondicione, y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente, y muestran claramente que el CI Direct Violet 35, un tinte matizante representativo del estado de la técnica, tiene un efecto menos positivo sobre la blancura que el tinte matizante de la presente invención, teniendo al mismo tiempo un efecto muy negativo sobre el brillo.

Tabla 1

Solución matizante añadida [mg/l]	Blancura CIE	
	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación comparativo 1
0	132,4	132,4
2,5	133,1	132,5
5	134,2	132,9
10	136,3	133,4
20	138,0	135,9
30	139,7	136,6

Tabla 2

Solución matizante añadida [mg/l]	Brillo	
	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación comparativo 1
0	105,2	105,2
2,5	105,4	104,0
5	105,3	103,8
10	105,3	103,6



## ES 2 689 398 T3

20	104,8	102,7
30	104,5	101,6

### Ejemplo de aplicación 2

5 Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución acuosa preformada que contiene compuesto de fórmula (2) (18,2% en peso de compuesto de fórmula (2)), basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa que contiene compuesto de fórmula (2) en una gama de concentraciones de 0 a 60 g/l (de 0 a aprox. 11 g/l en base al compuesto de fórmula (2) seco) a una solución acuosa agitada que contiene compuesto de fórmula (1) (4,0 mg/l) y un almidón de patata aniónico (75 g/l) (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial. Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano.

10 Se deja que el papel secado se acondicione y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 3 y la Tabla 4, respectivamente, y muestran claramente que la presente invención proporciona excelentes aumentos graduales tanto de blancura como de brillo.

### Ejemplo de aplicación comparativo 2

15 Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución acuosa preformada que contiene compuesto de fórmula (2) (18,2% en peso de compuesto de fórmula (2)), basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa que contiene compuesto de fórmula (2) en una gama de concentraciones de 0 a 60 g/l (de 0 a aprox. 11 g/l en base al compuesto de fórmula (2) seco) a una solución acuosa agitada que contiene un almidón de patata aniónico (75 g/l) (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial.

20 Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano.

25 Se deja que el papel secado se acondicione y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 3 y la Tabla 4, respectivamente, y muestran claramente que la ausencia del tinte matizante no tiene ningún efecto sobre el aumento gradual de brillo, pero que tiene un efecto negativo sobre el aumento gradual de blancura.

Tabla 3

Solución OBA añadida [g/l]	Blancura CIE	
	Ejemplo de aplicación 2	Ejemplo de aplicación comparativo 2
0	106,8	102,7
10	126,3	123,4
20	134,0	130,5
30	139,0	135,3
40	142,0	138,1
60	144,9	141,8

Tabla 4

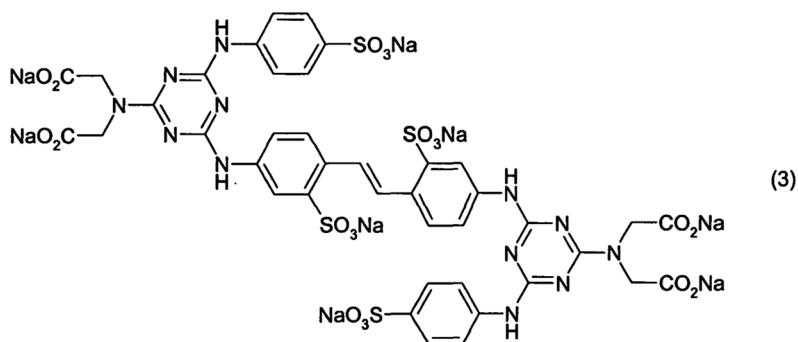
Solución OBA añadida [g/l]	Brillo	
	Ejemplo de aplicación 2	Ejemplo de aplicación comparativo 2
0	93,1	92,8
10	100,3	100,3

20	103,3	103,1
30	105,2	105,1
40	106,4	106,3
60	107,9	107,9

Ejemplo de aplicación 3

Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución acuosa preformada que contiene compuesto de fórmula (3) (14,7% en peso de compuesto de fórmula (3), basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa que contiene compuesto de fórmula (3)) en una gama de concentraciones de 0 a 60 g/l (de 0 a aprox. 9 g/l en base al compuesto de fórmula (3) seco) a una solución acuosa agitada que contiene compuesto de fórmula (1) (4,0 mg/l) y un almidón de patata aniónico (75 g/l) (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial. Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano.

Se deja que el papel secado se acondicione y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 5 y la Tabla 6, respectivamente, y muestran claramente que la presente invención proporciona excelentes aumentos graduales tanto de blancura como de brillo.



Ejemplo de aplicación comparativo 3

Se preparan composiciones de apresto acuosas añadiendo solución acuosa preformada que contiene compuesto de fórmula (3) (14,7% en peso de compuesto de fórmula (3), basándose el % en peso en el peso total de la solución acuosa que contiene compuesto de fórmula (3)) en una gama de concentraciones de 0 a 60 g/l (de 0 a aprox. 9 g/l en base al compuesto de fórmula (3) seco) a una solución acuosa agitada que contiene un almidón de patata aniónico (75 g/l) (Perfectamyl A4692 de AVEBE B.A.) a 60°C. Se deja que la solución de apresto se enfríe, se vierte luego entre los rodillos en movimiento de una prensa de apresto de laboratorio y se aplica a una lámina base de papel blanqueada, aprestada, de 75 g/m<sup>2</sup> AKD (dímero de alquilceteno) comercial.

Se seca el papel tratado durante 5 minutos a 70°C en una secadora de lecho plano.

Se deja que el papel secado se acondicione y se mide luego en cuanto a blancura CIE y brillo en un espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Los resultados son mostrados en la Tabla 5 y la Tabla 6, respectivamente, y muestran claramente que la ausencia del tinte matizante no tiene efecto alguno sobre el aumento gradual de brillo, pero que tiene un efecto negativo sobre el aumento gradual de blancura.

Tabla 5

Solución OBA añadida [g/l]	Blancura CIE	
	Ejemplo de aplicación 3	Ejemplo de aplicación comparativo 3
0	106,8	102,7
10	125,8	122,7
20	132,9	129,5

## ES 2 689 398 T3

30	136,8	133,5
40	138,8	136,4
60	141,4	139,0

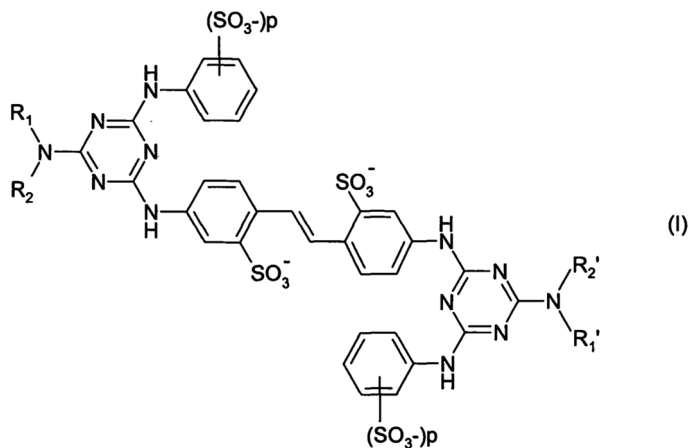
Tabla 6

Solución OBA añadida [g/l]	Brillo	
	Ejemplo de aplicación 3	Ejemplo de aplicación comparativo 3
0	93,1	92,8
10	100,0	100,3
20	102,9	103,1
30	104,7	104,7
40	105,5	106,0
60	107,0	107,4

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de apresto acuosas para abrillantamiento óptico de sustratos, preferiblemente papel, que comprenden

a) al menos un abrillantador óptico de fórmula (I)



5

en donde

la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

10

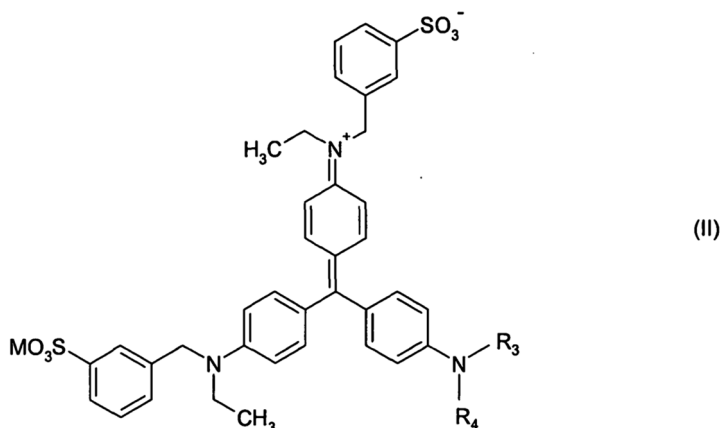
R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

15

R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, bencilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> y/o R<sub>1</sub>' y R<sub>2</sub>', junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, significan un anillo de morfolina, y

p es 0, 1 ó 2;

(b) al menos un tinte de fórmula (II)



20

en donde

R<sub>3</sub> significa H, metilo o etilo;

R<sub>4</sub> significa parametoxifenilo, metilo o etilo;

25

M significa un catión seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo lineal o ramificado

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

(c) al menos un ligante;

(d) eventualmente, una o más sales de metales divalentes, y

5 (e) agua.

2. Composiciones de apresto según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula (I), la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

10 R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y

p es 0, 1 ó 2.

15 3. Composiciones de apresto según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula (I), la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos;

20 R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, α-metilpropilo, β-metilpropilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es metilo, etilo, propilo, α-metilpropilo, β-metilpropilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y

p es 0, 1 ó 2.

25 4. Composiciones de apresto según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula (I), la carga aniónica sobre el abrillantador se compensa con una carga catiónica compuesta por uno o más cationes idénticos o diferentes seleccionados del grupo consistente en Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y trietanolamonio o mezclas de dichos compuestos;

R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es hidrógeno, etilo, propilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN;

30 R<sub>2</sub> y R<sub>2</sub>' pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno es etilo, propilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y

p es 1 ó 2.

5. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de compuestos de fórmula (I) en la composición de apresto está entre 0,2 y 30 g/l, preferiblemente entre 1 y 25 g/l, lo más preferiblemente entre 2 y 20 g/l.

35 6. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde, en la fórmula (II)

R<sub>3</sub> significa H, metilo o etilo;

R<sub>4</sub> significa parametoxifenilo, metilo o etilo;

40 M significa un catión seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos.

7. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde

R<sub>3</sub> significa metilo o etilo;

R<sub>4</sub> significa metilo o etilo;

45 M significa un catión seleccionado del grupo consistente en Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ½Ca<sup>2+</sup>, ½Mg<sup>2+</sup>, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o mezclas de dichos compuestos.

8. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde
- R<sub>3</sub> significa metilo;
- R<sub>4</sub> significa metilo;
- 5 M significa un catión seleccionado del grupo consistente en Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y trietanolamonio o mezclas de dichos compuestos.
9. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de compuestos de fórmula (II) en la composición de apresto está entre 0,01 y 20 mg/l, preferiblemente entre 0,05 y 10 mg/l, lo más preferiblemente entre 0,1 y 5 mg/l.
10. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde el ligante es un almidón enzimática o químicamente modificado, almidón hidroxietilado o almidón acetilado.
11. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de ligantes en la composición de apresto está entre el 1 y el 30% en peso en base al peso total de la composición de apresto.
- 15 12. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde las sales de metales divalentes se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio, yoduro de calcio, yoduro de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, formiato de calcio, formiato de magnesio, acetato de calcio, acetato de magnesio, citrato de calcio, citrato de magnesio, gluconato de calcio, gluconato de magnesio, ascorbato de calcio, ascorbato de magnesio, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, bisulfito de calcio, bisulfito de magnesio, ditionito de calcio, ditionito de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, tiosulfato de calcio, tiosulfato de magnesio o mezclas de dichos compuestos.
- 20 13. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde las sales de metales divalentes se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de calcio o sulfato de magnesio o mezclas de dichos compuestos.
- 25 14. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de sales de metales divalentes en la composición de apresto está entre 0,1 y 100 g/l, preferiblemente entre 0,5 y 75 g/l, lo más preferiblemente entre 1 y 50 g/l.
15. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde el valor del pH de la composición de apresto está en el intervalo de 5 a 13, preferiblemente de 6 a 11.
- 30 16. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de apresto comprende otros aditivos, tales como vehículos, desespumantes, emulsiones de cera, tintes, sales inorgánicas, ayudas de solubilización, conservantes, agentes complejantes, biocidas, agentes aprestantes de superficie, reticulantes o pigmentos.
17. Composición de apresto según una o más de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de apresto comprende además polietilenglicol o alcohol polivinílico.
- 35 18. Uso de una composición de apresto según una o más de las reivindicaciones 1 a 17 para el abrillantamiento óptico de sustratos celulósicos, por ej., tejidos, no tejidos o más preferiblemente papel.