

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 689**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

C07D 251/70 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2016 E 16169981 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3246321**

54 Título: **Agentes blanqueadores fluorescentes y mezclas de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAFERMANN, MARCO;
HAUSCHEL, BERND;
HUNKE, BERNHARD;
LANSING, THEO;
KRAEMER, MICHAEL y
PEEKHAUS, ROBERT**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 703 689 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

Agentes blanqueadores fluorescentes y mezclas de los mismos

5 **[0001]** La presente invención se refiere a agentes blanqueadores fluorescentes novedosos, composiciones o mezclas de los mismos con otros agentes blanqueadores fluorescentes, su preparación y su uso.

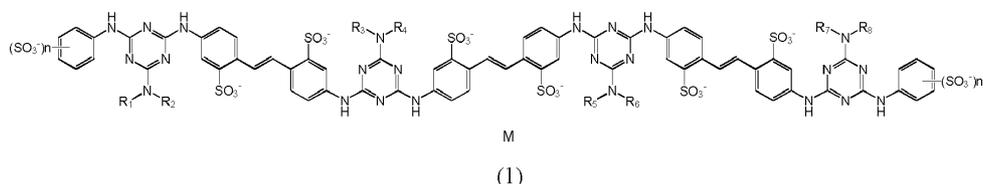
10 **[0002]** Los agentes blanqueadores fluorescentes (ABF), también llamados abrillantadores ópticos (AAO), son bien conocidos y se usan ampliamente para mejorar la blancura y el brillo mediante el tratamiento de materiales a base de celulosa, como papel, cartón y algodón. Los ABF también se usan en detergentes para mejorar la blancura y el brillo de los tejidos textiles durante el procedimiento de lavado. Como agentes blanqueadores fluorescentes para el brillo y blanqueamiento de materiales celulósicos, se conocen derivados del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico o una forma de sal correspondiente. Los ejemplos típicos de los mismos son los derivados en los que el ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico está sustituido con dos restos triazinilo, y los anillos de triazina llevan residuos amino. Se conocen muchos ABF que tienen esta estructura general, los ejemplos típicos son ABF del tipo disulfo, el tipo tetrasulfo y el tipo hexasulfo.

20 **[0003]** El documento WO 2006/000327 A2 describe ABF que contienen dos subunidades de ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico.

[0004] Existe una necesidad continua de mejorar adicionalmente la eficacia de los ABF.

25 **[0005]** Ahora se ha encontrado de forma sorprendente que los compuestos de ABF novedosos y las mezclas de los compuestos de ABF novedosos con ABF conocidos muestran una eficacia muy buena como ABF para materiales celulósicos, en particular para papel. Los compuestos de ABF novedosos y las mezclas de los mismos con uno o más ABF conocidos se pueden formar usando la ruta de síntesis para los ABF conocidos modificando las proporciones de los componentes de partida usados. El rasgo característico de los compuestos de ABF novedosos es que contienen tres subunidades estructurales derivadas del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico.

30 **[0006]** Por lo tanto, la invención se refiere a un compuesto que tiene la siguiente fórmula (1):



35 en la que $n = 0, 1$ o 2 ; y en la que

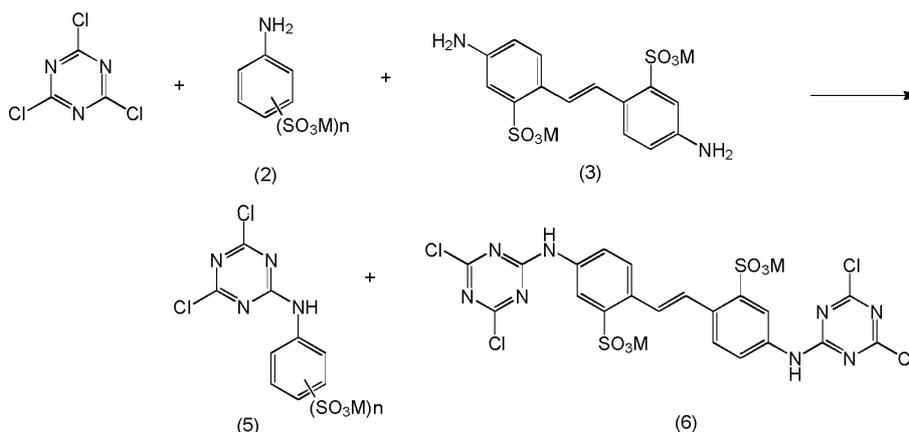
40 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 son independientemente entre sí H, alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, hidroxialquilo C_2 - C_4 lineal o ramificado, alcoxialquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, cianoalquilo C_2 - C_4 lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO_3^- , $-(CH_2)_i-SO_3^-$, $-(CH_2)_i$ -fenilo, $-(CH_2)_k-COOM$, $-(CH_2)_k-COOR_9$, $-(CH_2)_k-CONH_2$, $-(CH_2)_k-OR_9$, en los que i es un número entero de 1 a 3, k es un número entero de 1 a 4 y R_9 es alquilo C_1 - C_3 lineal o ramificado; o

45 R_1 y R_2 , o R_3 y R_4 , o R_5 y R_6 , o R_7 y R_8 independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; y en la que

50 M representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H^+ , catión de metal alcalino, Ca^{2+} , Mg^{2+} , amonio, tetraalquilamonio C_1 - C_4 , amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C_2 - C_3 y $NH(R_{10})_o(R_{11})_p^+$ siendo R_{10} alquilo C_1 - C_4 y siendo R_{11} hidroxialquilo C_2 - C_3 , en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2, y $o \neq p$, el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes.

55 **[0007]** La invención se refiere además a un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (1), que comprende las siguientes tres etapas: en una primera etapa de reacción, se hace reaccionar 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico) con una amina aromática de fórmula (2) y un compuesto de fórmula (3) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, para obtener una mezcla de los compuestos de fórmula (5) y fórmula (6):

Etapas de reacción 1:

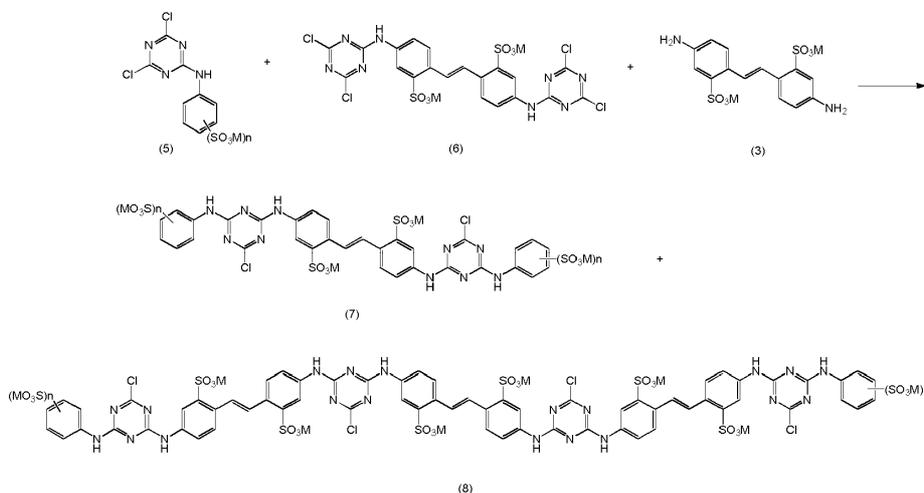


en las que n = 0, 1 o 2; y en las que

5 M representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H⁺, catión de metal alcalino, Ca²⁺, Mg²⁺, amonio, tetraalquilamonio C₁-C₄, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido con radicales hidroxialquilo C₂-C₃ y NH(R₁₀)_o(R₁₁)_p⁺ siendo R₁₀ alquilo C₁-C₄ y siendo R₁₁ hidroxialquilo C₂-C₃, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2, y o ≠ p, el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes; y en el que, en la primera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (2) con respecto al compuesto de fórmula (3) está dentro del intervalo de 1: 0,65 a 1,095: 0,0025 a 0,15; en una segunda etapa de reacción, se hace reaccionar la mezcla obtenida de los compuestos de fórmulas (5) y (6) con un compuesto de fórmula (3) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, para obtener una mezcla de los compuestos de fórmula (7) y fórmula (8), en las que n y M son como se define anteriormente:

15

Etapas de reacción 2:



20 en una tercera etapa de reacción, se hace reaccionar la mezcla obtenida de los compuestos de fórmulas (7) y (8) con al menos una amina seleccionada de amoníaco, aminas primarias y secundarias, en las que los sustituyentes orgánicos de la amina primaria y secundaria se seleccionan de alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO₃⁻, (CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉ en los que i es un número entero de 1 a 3, k es un número entero de 1 a 4 y R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado; o los sustituyentes de la amina secundaria junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; o una mezcla de dichas aminas.

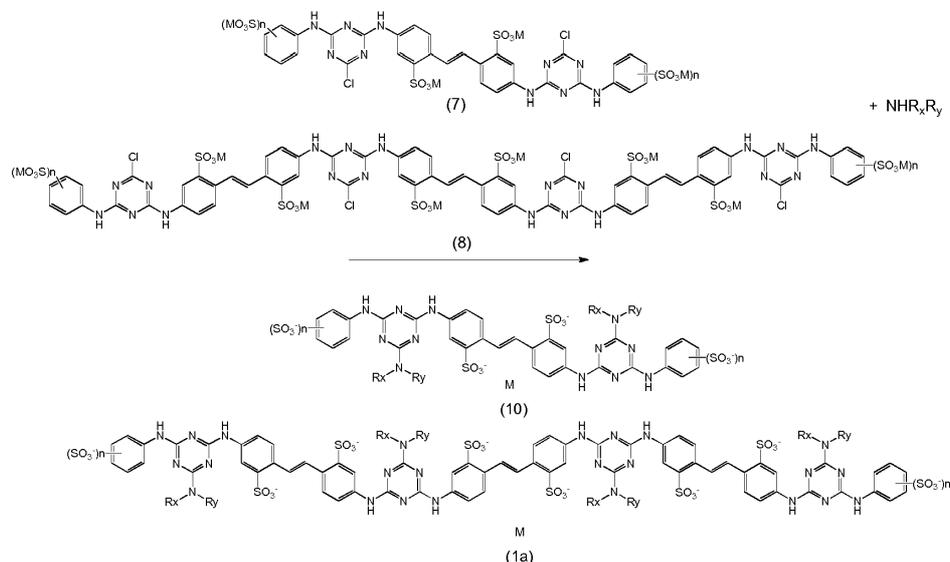
25

[0008] La reacción del compuesto de fórmula (8) con al menos una amina como se describe anteriormente producirá el compuesto de fórmula (1).

30

[0009] En un modo de realización preferente, el procedimiento comprende llevar a cabo la primera y segunda etapas de reacción como se describe anteriormente y usar una amina de fórmula NHR_xR_y en la tercera etapa de reacción, en la que se formará una mezcla de los compuestos de fórmula (1a) y (10) como se muestra en la siguiente etapa de reacción 3:

Etapas de reacción 3:



5

en las que n y M son como se define anteriormente, y

en las que Rx y Ry son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, o

10

-(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM₁, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3 y en los que k es un número entero de 1 a 4, R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, o

15

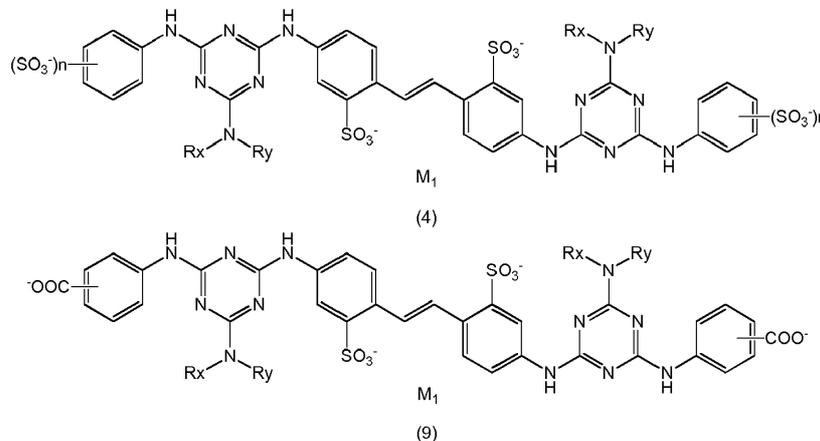
R_x y R_y independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; o una mezcla de dichas aminas.

[0010] En modos de realización ejemplares, en la primera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (2) con respecto al compuesto de fórmula (3) está dentro del intervalo de 1: 0,65 a 1,095; 0,0025 a 0,15; en la segunda etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (3) está dentro del intervalo de 1: 0,425 a 0,525; y en la tercera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a la cantidad total de aminas está dentro del intervalo de 1: 1,00 a 1,50.

20

[0011] La invención se refiere además a una composición o una mezcla que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) o fórmula (1a) y al menos un agente blanqueador fluorescente (ABF) seleccionado de un compuesto de fórmula (4) o un compuesto de fórmula (9):

25



30 en la que

n = 0, 1 o 2,

R_x y R_y son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, en la que el residuo alquilo es lineal o ramificado, o

-(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM₁, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉,

en los que i es un entero de 1 a 3 y en los que k es un número entero de 1 a 4, R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, o

R_x y R_y independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; y en la que

M₁ representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H⁺, catión de metal alcalino, Ca²⁺, amonio, tetraalquilamonio C₁-C₄, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C₂-C₃ y NH(R₁₀)₀(R₁₁)_p⁺ siendo R₁₀ alquilo C₁-C₄ y siendo R₁₁ hidroxialquilo C₂-C₃, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2 y o ≠ p, y el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes.

[0012] En modos de realización ejemplares, en la composición o mezcla el compuesto de fórmula (1) o fórmula (1a) está presente en una cantidad de un 1 a un 90 % en peso, preferentemente de un 1 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, en base a la cantidad total de los compuestos de fórmulas (1), (1a), (4) y/o (9) en la composición o mezcla.

[0013] Además, la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente para blanquear ópticamente materiales a base de celulosa. Los materiales a base de celulosa pueden ser papel, cartón o tejidos textiles a base de celulosa, por ejemplo, algodón. El compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente se puede usar o aplicar mediante aplicación de recubrimiento, aplicación de prensa de encolado o aplicación de extremo húmedo. El compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente también se puede usar como aditivo en detergentes.

[0014] Además, la invención proporciona un color de recubrimiento que comprende al menos uno de un compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente, al menos un pigmento blanco y al menos un aglutinante, adicionalmente de forma preferente un coaglutinante, tal como poli(alcohol vinílico).

[0015] Además, la invención proporciona un licor de prensa de encolado o prensa de película que comprende al menos uno de un compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente, y un agente de encolado, por ejemplo almidón.

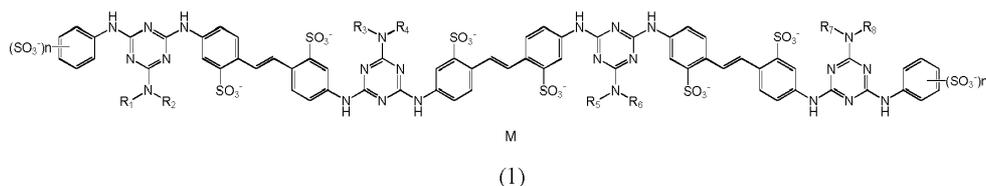
[0016] Además, la invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula (1) o (1a) o una composición o mezcla descrita anteriormente, como aditivo en detergentes.

[0017] Además, la invención proporciona un procedimiento para blanquear ópticamente materiales a base de celulosa, que comprende tratar los materiales a base de celulosa con al menos uno de un compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente.

[0018] Además, la invención proporciona un material a base de celulosa obtenido u obtenible mediante el procedimiento descrito anteriormente o un material a base de celulosa que comprende un compuesto de fórmula (1) o (1a) o la composición o mezcla descrita anteriormente. El material a base de celulosa es en particular papel, cartón o tejido textil a base de celulosa.

[0019] Los modos de realización preferentes de la invención se describen en la descripción a continuación en el presente documento, en los ejemplos y las reivindicaciones.

[0020] De acuerdo con la invención, el compuesto de fórmula (1) tiene la siguiente fórmula:



con n = 0, 1 o 2 y en la que

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ quieren decir independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄ o fenilo sustituido con SO₃⁻, o

$-(\text{CH}_2)_i\text{-SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_i\text{-fenilo}$, $-(\text{CH}_2)_k\text{-COOM}$, $-(\text{CH}_2)_k\text{-COOR}_9$, $-(\text{CH}_2)_k\text{-CONH}_2$, $-(\text{CH}_2)_k\text{-OR}_9$,

en los que i es un número entero de 1 a 3 y en los que k es un número entero de 1 a 4, R_9 es alquilo $C_1\text{-C}_3$, o

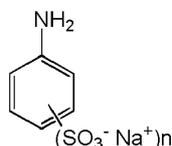
R_1 y R_2 o R_3 y R_4 o R_5 y R_6 o R_7 y R_8 independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; y en la que

M representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H^+ , catión de metal alcalino, Ca^{2+} , Mg^{2+} , amonio, tetraalquilamonio $C_1\text{-C}_4$, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo $C_2\text{-C}_3$ y $\text{NH}(\text{R}_{10})_o(\text{R}_{11})_p^+$ siendo R_{10} alquilo $C_1\text{-C}_4$ y siendo R_{11} hidroxialquilo $C_2\text{-C}_3$, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2 y $o \neq p$; así como mezclas de los mismos.

[0021] En el presente documento, el término "alquilo" significa alquilo lineal o ramificado, a menos que se indique de otro modo.

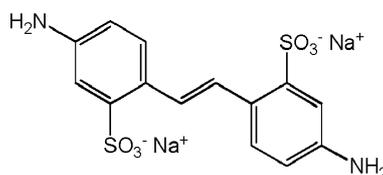
[0022] En un modo de realización preferente, n es un número entero de 1 o 2. En otro modo de realización preferente, n es 1. En otro modo de realización preferente, n es 2. En modos de realización ejemplares, el sustituyente $-\text{NR}_1\text{R}_2$ es idéntico a $-\text{NR}_7\text{R}_8$. En otros modos de realización ejemplares, el sustituyente $-\text{NR}_3\text{R}_4$ es idéntico a $-\text{NR}_5\text{R}_6$. En modos de realización preferentes, M se selecciona de H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , amonio, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo $C_2\text{-C}_3$, o mezclas de los mismos. En otros modos de realización preferentes, n es un número entero de 1 o 2, y los sustituyentes R_1 a R_8 se seleccionan de H , alquilo $C_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $C_2\text{-C}_4$, $-(\text{CH}_2)_i\text{-SO}_3^-$, en el que i es un número entero de 1 a 3 y fenilo sustituido con SO_3^- ; y M se selecciona de H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , amonio, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo $C_2\text{-C}_3$; o mezclas de los mismos. De forma particularmente preferente, R_1 a R_8 se selecciona de H , alquilo $C_1\text{-C}_3$, hidroxialquilo $C_2\text{-C}_3$, fenilo sustituido con SO_3^- y $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$.

[0023] En general, se sabe que los ABF comunes en base a una unidad de ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico y dos restos triazinilo se pueden sintetizar de acuerdo con la siguiente secuencia de tres etapas. En una primera etapa, se hace reaccionar 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico) con una amina aromática de fórmula



[0024] La proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a la amina está típicamente en el intervalo de 1: 0,95-1,10, y n es un número entero de 0, 1 o 2.

[0025] En una segunda etapa, el producto resultante de la etapa 1 se hace reaccionar a continuación con un compuesto de la siguiente fórmula.



[0026] La proporción molar de cloruro cianúrico (usado en la primera etapa) con respecto a dicho compuesto en la segunda etapa está típicamente en el intervalo de 1: 0,425 a 0,525.

[0027] En una tercera etapa, el producto resultante de la etapa 2 se hace reaccionar a continuación con una amina, por ejemplo, dietanolamina o diisopropanolamina.

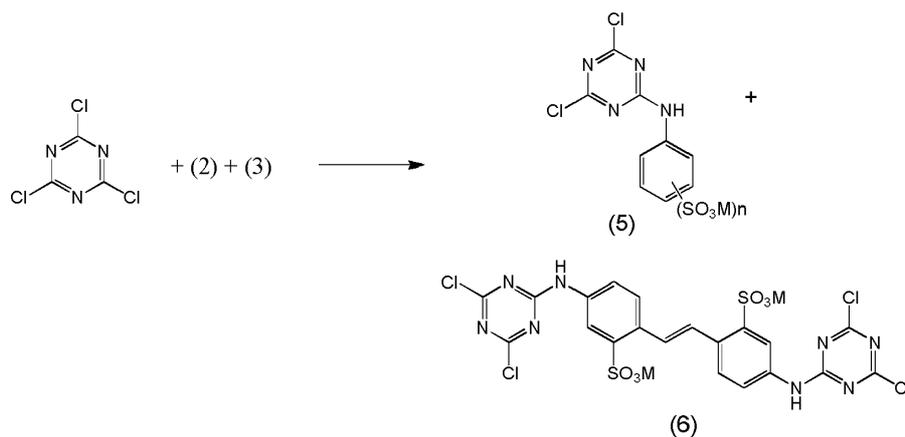
[0028] La proporción molar de cloruro cianúrico (usado en la primera etapa) con respecto a la cantidad de amina en esta tercera etapa está típicamente en el intervalo de 1: 1,00 a 1,50.

[0029] Las condiciones de reacción adecuadas, tales como la temperatura, el pH, los disolventes, la presión y la adición de bases para capturar y neutralizar el ácido clorhídrico generado, a fin de sintetizar los ABF de acuerdo con esta secuencia de reacción de tres etapas, son en general conocidas y, por ejemplo, se describen en el documento WO 2006/000327 A2 y en el documento WO 2009/118247 A1.

[0030] Ahora se ha encontrado de forma sorprendente que los compuestos de ABF de fórmula (1) se pueden producir usando la síntesis de tres etapas descrita anteriormente modificada añadiendo el compuesto de fórmula (3) adicionalmente en la primera etapa. Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para producir el compuesto de fórmula (1) que comprende las siguientes tres etapas. En la primera etapa, se hace reaccionar el cloruro cianúrico con los compuestos de fórmulas (2) y (3) como se define anteriormente, lo que da como resultado la siguiente reacción que produce una mezcla de los compuestos (5) y (6) formados después de que finaliza la primera etapa:

Etapa de reacción 1:

[0031]

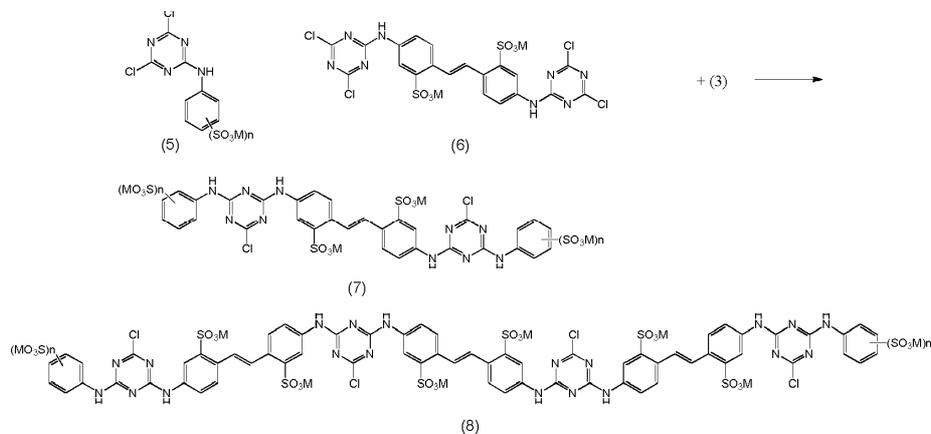


[0032] En la primera etapa de reacción, la proporción molar de los tres reactivos cloruro cianúrico, compuesto (2) y compuesto (3) está preferentemente en el intervalo de 1: 0,70 a 1,09: 0,0035 a 0,125. De forma alternativa, la proporción de cloruro cianúrico, compuesto (2) y compuesto (3) es preferentemente de 1: 0,70 a 0,80: 0,10 a 0,15, o desde 1: 0,80 a 1,08: 0,01 a 0,075.

[0033] En la segunda etapa, se hace reaccionar la mezcla de los compuestos (5) y (6) a continuación con el compuesto de fórmula (3) como se define anteriormente para producir una mezcla como se muestra en el siguiente esquema de reacción.

Etapa de reacción 2:

25



[0034] En la segunda etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (3) está preferentemente en el intervalo de desde 1: 0,425 a 0,525, en particular desde 1: 0,425 a 0,500. En esto, la cantidad de cloruro cianúrico se basa en la cantidad de cloruro cianúrico usada en la primera etapa.

[0035] La mezcla resultante de los compuestos (7) y (8) se hace reaccionar a continuación en la tercera etapa con al menos una amina seleccionada de amoníaco, aminas primarias y secundarias, en las que los sustituyentes

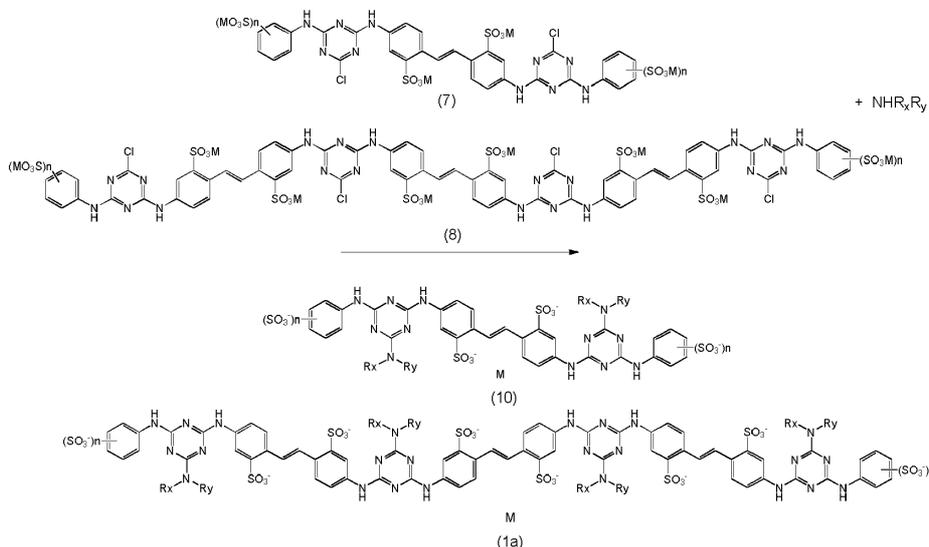
orgánicos en la amina primaria y secundaria se seleccionan de alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO₃⁻, -(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3, k es un número entero de 1 a 4 y R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado; o los sustituyentes en la amina secundaria junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina. También se puede usar una mezcla de dichas aminas en la tercera etapa de reacción.

[0036] En la tercera etapa, la amina, tal como NHR_xR_y, sustituirá los residuos de cloro en los compuestos de fórmulas (7) y (8). En esta tercera etapa, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a la cantidad total de aminas está preferentemente en el intervalo de desde 1: 1,00 a 1,50, en particular desde 1: 1,00 a 1,25. En esto, la cantidad de cloruro cianúrico se basa en la cantidad de cloruro cianúrico usada en la primera etapa.

[0037] La mezcla obtenida después de la tercera etapa de reacción contiene el compuesto de fórmula (1).

[0038] Como un modo de realización ejemplar, cuando se llevan a cabo la primera y segunda etapas de reacción, y se usa la amina NHR_xR_y en la tercera etapa de reacción, se formará una mezcla de los compuestos (1a) y (10) como se muestra en el siguiente esquema de reacción.

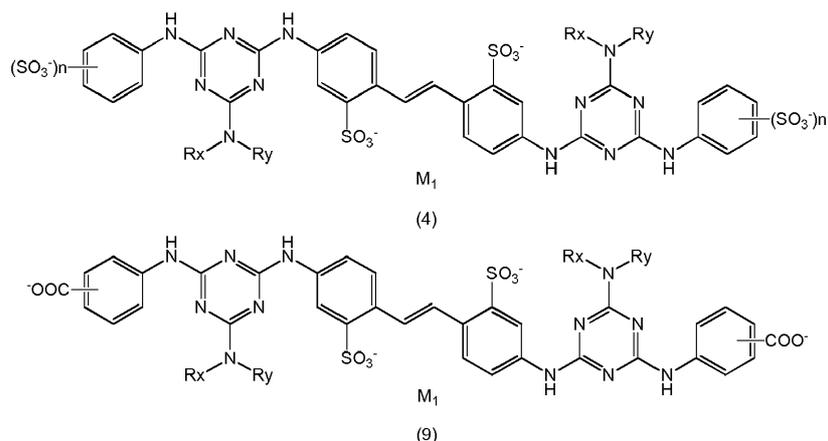
Etapas de reacción 3:



[0039] El compuesto de fórmula (1) representa el compuesto de fórmula (1a), si en la fórmula (1) los residuos R₁ a R₈ tienen el mismo significado que R_x y R_y en la fórmula (1a). Por tanto, la mezcla obtenida después de la tercera etapa de reacción contiene el compuesto de fórmula (1) cuando los residuos R_x y R_y de la fórmula (1a) tienen el mismo significado que los residuos R₁ a R₈ de la fórmula (1).

[0040] La mezcla obtenida después de la tercera etapa de reacción se puede tratar o procesar adicionalmente por procedimientos conocidos para obtener el compuesto de fórmula (1) o fórmula (1a) en forma más pura, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada o cromatografía de líquidos preparativa. En modos de realización alternativos, la mezcla obtenida después de la tercera etapa de reacción se usa como ABF sin purificación o tratamiento adicional.

[0041] El compuesto de fórmula (1) o (1a) se puede usar solo como un ABF o se puede usar en combinación con uno o más ABF conocidos que sean adecuados para el blanqueamiento fluorescente de materiales celulósicos, por ejemplo, papel. Los ABF adecuados son una o ambas de las fórmulas siguientes:



[0042] Dichos ABF conocidos que se pueden mezclar con el compuesto de fórmula (1) o (1a) son, por ejemplo, los que entran bajo la fórmula (4) o fórmula (9) como se describe anteriormente. Los ABF adecuados se describen en los documentos EP 2 302 132 y EP 2 478 153. La proporción de mezclado se puede seleccionar de modo que esté presente en la mezcla de un 1 a un 50 % en peso del compuesto de fórmula (1) o (1a), preferentemente de un 1 a un 25 % en peso del compuesto de fórmula (1) o (1a), en base a la cantidad total de compuestos de ABF en la mezcla.

[0043] También es posible producir el compuesto de fórmula (1) o (1a) en una mezcla obtenida después de la tercera etapa de reacción con una proporción molar específica de los componentes y usar esta mezcla para propósitos de blanqueamiento fluorescente y brillo sin separación del compuesto de fórmula (1) o (1a) o purificación adicional. En un modo de realización ejemplar, es posible preparar los compuestos de las fórmulas (1a) y (10) con una proporción específica de ambos compuestos, y usar la mezcla resultante para propósitos de blanqueamiento fluorescente y brillo sin separación de los compuestos (1a) y (10). Para obtener la proporción específica, se puede variar la proporción seleccionando las cantidades de los compuestos (2) y (3) usados en la primera etapa. Preferentemente, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a compuesto (2) y compuesto (3) está entonces en el intervalo de 1: 0,70 a 1,09; 0,0035 a 0,125. De forma particularmente preferente, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a compuesto (2) y compuesto (3) está en el intervalo de 1: 0,775 a 1,09; 0,0075 a 0,10. Las proporciones molares usadas durante la segunda y tercera etapa de reacción se pueden seleccionar como se menciona anteriormente.

[0044] Las condiciones de reacción adecuadas para la primera etapa de reacción son las siguientes condiciones. La primera etapa se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a presión elevada de hasta 1 MPa (10 bar), preferentemente la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. El cloruro cianúrico se puede hacer reaccionar como una dispersión en agua, opcionalmente con la adición de tensioactivos. El cloruro cianúrico también se puede hacer reaccionar como solución en un disolvente orgánico, preferentemente acetona o metiletilcetona. También se puede usar una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en agua sin adición de disolventes orgánicos. La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y $30\text{ }^\circ\text{C}$. En un modo de realización preferente, cuando la reacción se lleva a cabo en agua, el intervalo de temperaturas está entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $30\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se lleva a cabo preferentemente en condiciones ácidas a neutras, preferentemente en un intervalo de pH de 2,0 a 7,0. Los compuestos de fórmulas (2) y (3) se añaden preferentemente como sales de metales alcalinos en forma de sus soluciones acuosas. El pH de la reacción se controla añadiendo una base adecuada, seleccionada de hidróxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos de metales alcalinos y aminas terciarias alifáticas, o mezclas de los mismos. Las cantidades mínimas de Ca^{2+} y/o Mg^{2+} que se producen de forma natural en el agua pueden estar presentes durante la síntesis introducidas por el agua usada.

[0045] La segunda y tercera etapas de reacción se pueden llevar a cabo mediante los procedimientos habituales de síntesis de ABF en base a ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico. Estos procedimientos son conocidos por los expertos en la técnica y, por ejemplo, se describen en el documento WO 2006/000327 A2 y en el documento WO 2009/118247 A1.

[0046] Un procedimiento adecuado para analizar la mezcla de producto resultante es la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) con detección a una longitud de onda de 350 nm. La abundancia relativa de un compuesto en el cromatograma de HPLC se expresa como % de área, siempre que todos los picos detectados sumen un 100 %. Preferentemente, el compuesto de fórmula (1) o (1a) se detecta en una cantidad de un 1 a un 35 % y el compuesto de fórmula (10) se detecta en una cantidad de un 60 a un 95 % en la mezcla de producto resultante.

[0047] Las preparaciones o soluciones resultantes del procedimiento de síntesis de tres etapas contienen una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (1) o (1a) y, por ejemplo, el compuesto de fórmula (10),

preferentemente en forma de sus formas de sal, como se describe anteriormente. Estas preparaciones o soluciones se pueden tratar adicionalmente ya sea mediante un procedimiento de filtración por membrana, en el que la solución de ABF se concentra y las sales inorgánicas se eliminan en gran medida. Las etapas de tratamiento también pueden implicar la precipitación o cristalización de los compuestos de ABF de la solución acuosa por medio de la adición de ácido o la adición de sal, y el posterior aislamiento de los compuestos de ABF mediante filtración. La torta de filtro obtenida, preferentemente después del lavado, se puede formular como una suspensión o como una solución acuosa de los compuestos de ABF correspondientes, opcionalmente bajo la adición de bases, aditivos solubilizantes y/o polímeros transportadores. Esos aditivos también se pueden añadir a los concentrados de ABF obtenidos mediante filtración con membrana. Otra opción es el secado por pulverización de soluciones acuosas de ABF a fin de producir polvos secos.

[0048] Las preparaciones líquidas obtenidas después del tratamiento o formulación tienen preferentemente un contenido de ABF en el intervalo de un 8 a un 30 % en peso, en particular de un 10 a un 25 % en peso, en base a un 100 % en peso de la preparación líquida.

[0049] Las preparaciones de ABF pueden contener subproductos orgánicos y sales inorgánicas derivadas de la síntesis. Los aditivos solubilizantes adecuados son urea, alcoholes y aminas, por ejemplo dietilenglicol, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, trietilenglicol, propanodiol, glicerol, ϵ -caprolactama, 2-(dimetilamino)etanol, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

[0050] La invención también se refiere a una composición o una mezcla que comprende al menos uno, por ejemplo, uno o dos, de compuesto de fórmula (1) o (1a) y al menos uno, por ejemplo, uno o dos, de agentes blanqueadores fluorescentes (ABF) conocidos. En modos de realización ejemplares, la composición o mezcla comprende un compuesto de fórmula (1) o (1a) y un agente blanqueador fluorescente (ABF) conocido. El ABF conocido puede ser el compuesto de fórmula (4) o (9) como se describe anteriormente. La composición o mezcla se usa preferentemente en forma de una preparación líquida de ABF.

[0051] Las preparaciones líquidas de ABF pueden contener polímeros transportadores a fin de suprimir la asociación entre las moléculas de ABF e incrementar la solubilidad de los compuestos de ABF contenidos. Los polímeros transportadores adecuados son polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona o combinaciones de los mismos. Los polímeros transportadores preferentes son polietilenglicoles lineales con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 200 a 8000 g/mol, y poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de desde un 80 a un 99 % y un peso molecular promedio M_w de desde 10000 a 150000 g/mol. Las cantidades de polietilenglicol en la formulación líquida se eligen preferentemente entre un 1 y un 40 % en peso, mientras que las cantidades de poli(alcohol vinílico) se eligen preferentemente entre un 1 y un 20 % en peso. Además, las preparaciones líquidas de ABF pueden contener biocidas, proporcionando estabilización frente al crecimiento de bacterias y hongos. Además, el pH de las preparaciones líquidas de ABF se puede ajustar al valor deseado añadiendo ácidos o bases comunes, en las que los valores de pH adecuados están en el intervalo de desde 6 a 10.

[0052] El compuesto de fórmula (1) o (1a) o las mezclas o composiciones de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se pueden usar para mejorar la blancura y el brillo de materiales a base de celulosa como papel, cartón y tejidos textiles hechos de algodón. También se pueden usar como aditivo para detergentes.

[0053] Una gran variedad de papeles es adecuada para el blanqueamiento en el contexto de la presente invención: papel hecho de pasta química, semiquímica o mecánica sin blanquear o blanqueada, por ejemplo, pasta de fibra corta y fibra larga química, madera desfibrada, pasta termomecánica (TMP) y pasta quimicotermodomecánica (CTMP). También es adecuado el papel hecho de pasta destintada (DIP) sin blanquear o blanqueada. La DIP se produce a partir de papel recuperado. En la fabricación de papel, a menudo ocurre que se combinan diferentes calidades de pasta mecánica, semiquímica y química, así como pasta reciclada a fin de impartir determinadas propiedades al papel. También, el uso de rellenos inorgánicos además de la pasta de celulosa es común en la fabricación de papel, por un lado, esto da lugar a un menor coste global de las materias primas del papel; por otro lado, los rellenos dan lugar a una mejora de importantes propiedades funcionales del papel, como el brillo básico, la opacidad y la imprimibilidad. Todos los papeles rellenos con los rellenos usados comúnmente son adecuados para blanquear en el contexto de la presente invención, por ejemplo, papeles rellenos con GCC (carbonato de calcio molido), caolín, PCC (carbonato de calcio precipitado), dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, sulfato de calcio y blanco satén.

[0054] Los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se pueden usar para la aplicación de recubrimiento. La invención también comprende colores de recubrimiento, láminas de recubrimiento o composiciones de recubrimiento que comprenden los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención. En un modo de realización preferente, los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se usan para el blanqueo de papel o cartón no recubierto, en particular de papeles de impresión y escritura, cartulina plegable y cartón de revestimiento con tope blanco. En otro modo de realización preferente, los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se

usan para el blanqueo de papel o cartón recubierto. En general, todas las calidades de papel recubierto son adecuadas, dado que los colores de recubrimiento para el papel de impresión recubierto, así como para el cartón de embalaje recubierto, se basan típicamente en pigmentos blancos, y por tanto, el blanqueamiento fluorescente del color de recubrimiento es en general deseable y da lugar a una blancura mejorada.

[0055] En otro modo de realización preferente, los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se usan para el blanqueamiento fluorescente de tejidos textiles celulósicos, en los que es preferente el tejido de algodón. Todavía en otro modo de realización, los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se usan como aditivos detergentes, en los que son preferentes los detergentes en forma de polvo. La invención también comprende detergentes que comprenden los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención.

[0056] Los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos se pueden añadir de varias maneras durante el procedimiento de fabricación del papel: en una fase de preparación de pasta o en el extremo húmedo de la máquina de papel, durante el tratamiento de superficie de la banda de papel formada, o al color de recubrimiento. También es posible una combinación de dos o más de los mismos.

[0057] Los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se pueden usar para aplicación de extremo húmedo. La adición en el extremo húmedo de los compuestos o las mezclas de ABF novedosos puede tener lugar en forma no diluida o diluida, al material grueso o al material delgado. Las tasas de adición adecuadas de una formulación líquida de ABF de acuerdo con la presente invención están entre un 0,05 y un 2,5 % en peso, en relación con el peso del papel seco.

[0058] Los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se pueden usar para aplicación de prensa de encolado o encolado de papel. La invención también comprende licores de prensa de encolado o prensa de película que comprenden los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención. El tratamiento de superficie, respectivamente el encolado de superficie del papel no recubierto con los licores de la prensa de encolado o la prensa de película de acuerdo con la invención se lleva a cabo habitualmente con un dispositivo de aplicación que forma parte de la máquina de papel. Los dispositivos de tratamiento de superficie adecuados son todos los dispositivos habituales que se usan en la industria del papel para el encolado de superficie, por ejemplo, la prensa de encolado y la prensa de película. Los licores de la prensa de encolado o la prensa de película se basan preferentemente en soluciones de almidón, en las que la concentración de almidón varía hasta un 15 % en peso. Los licores también se pueden basar en dextrina, en los que la concentración del licor puede ser incluso mayor. La dextrina es un almidón degradado térmicamente que tiene un peso molecular relativamente bajo. Los almidones adecuados son preferentemente almidones derivados de patatas, trigo, maíz, tapioca, arroz, guisantes y mezclas de los mismos. Es posible usar almidones naturales para el procedimiento de encolado de superficie, pero preferentemente se usan almidones degradados o derivados. La degradación del almidón puede tener lugar mediante tratamiento oxidativo, por ejemplo con hipoclorito, mediante tratamiento enzimático, térmico o químico. Los derivados de almidón adecuados para el licor de la prensa de encolado o la prensa de película son, por ejemplo, almidones cationizados, almidones cationizados que se han degradado adicionalmente por oxidación y almidones sustituidos con hidroxialquilo. Además, el licor de la prensa de encolado o la prensa de película puede contener sales inorgánicas, por ejemplo, para ajustar la conductividad del papel, o para influir positivamente en sus propiedades de impresión, por ejemplo, para la impresión por inyección de tinta. Los ejemplos de sales inorgánicas adecuadas son cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, formiato de calcio y formiato de magnesio. El tratamiento de superficie del papel no recubierto usando el líquido de la prensa de encolado o la prensa de película de la invención se puede llevar a cabo con sales de calcio o magnesio solubles en agua, a fin de mejorar la fijación del color durante la impresión por inyección de tinta, así como para obtener una rápida absorción del líquido de la tinta de inyección de tinta. Esto, a su vez, da lugar a una imagen de impresión de inyección de tinta mejorada con respecto a densidad de color, brillo y nitidez de bordes.

[0059] Además, los licores de la prensa de encolado o la prensa de película pueden contener antiespumantes y agentes de encolado sintéticos. Estos agentes de encolado se aplican para ajustar la absorción de líquidos a base de agua del papel durante el procedimiento de escritura e impresión de una manera controlada. Los agentes de encolado de superficie sintéticos adecuados son dispersiones de polímeros y soluciones de polímeros que contienen polímeros del tipo estireno-éster acrílico, el tipo estireno-ácido acrílico y el tipo estireno-anhídrido maleico. Además es adecuado el dímero de alquilceteno (AKD) que se puede usar como tal o en combinación con los polímeros de encolado mencionados anteriormente. Opcionalmente, el licor de la prensa de encolado o la prensa de película también puede contener aditivos para impartir propiedades funcionales especiales al papel tratado, como los efectos de barrera y el comportamiento oleófobo. Dichos aditivos pueden ser fluorocarburos, ceras u otros aditivos de papel que dan lugar a propiedades de barrera. Además, se pueden añadir polímeros transportadores a los licores de la prensa de encolado o la prensa de película, con el objetivo de reducir la tendencia de asociación entre las moléculas de ABF e incrementar el límite ecológico, por ejemplo, añadiendo polietilenglicol lineal o poli(alcohol vinílico).

[0060] Las formulaciones líquidas de ABF usadas de acuerdo con la presente invención se pueden añadir a los licores de la prensa de encolado y la prensa de película, respectivamente, de acuerdo con la invención en el intervalo de desde un 0,1 a un 5 % en peso, en relación con la cantidad total de licor.

5 **[0061]** Los colores de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se pueden basar en pigmentos y aglutinantes blancos, tales como son los colores de recubrimiento de papel comunes. Los ejemplos de pigmentos blancos adecuados para producir los colores de recubrimiento son GCC, caolín, respectivamente arcilla, arcilla calcinada, PCC, talco, dióxido de titanio y sulfato de calcio. Los ejemplos de aglutinantes adecuados son, por una parte, dispersiones de polímeros, respectivamente látex, en base a polímeros de los tipos de estireno-butadieno, 10 estireno-éster acrílico, acetato de vinilo y acetato de vinilo-éster acrílico. Por otra parte, los almidones modificados y las dextrinas también se pueden usar como aglutinantes, también en combinación con las dispersiones de polímeros mencionadas anteriormente. En algunos casos, se puede usar la caseína como agente de aglutinación. Además, los colores de recubrimiento pueden contener coaglutinantes, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y carboximetilcelulosa. Preferentemente, se usa poli(alcohol vinílico) como coaglutinante. Adicionalmente, se pueden 15 añadir agentes dispersantes al color de recubrimiento a fin de estabilizar las partículas de pigmento, en los que la mayor parte del agente dispersante ya puede estar contenido en la suspensión de pigmento que se usa como material de partida para preparar el color de recubrimiento. Pero también es posible partir de los pigmentos blancos en forma seca. En este caso, la primera etapa de la preparación del color de recubrimiento es preferentemente la dispersión de los pigmentos blancos para formar las suspensiones de pigmento correspondientes. Después de 20 esto, se inicia la combinación de los componentes del color de recubrimiento. El color de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener agentes dispersantes. Los agentes dispersantes adecuados son ácido poliacrílico o ácido poliacrílico modificado en forma de sus sales, oligofosfatos y polifosfatos. Además, los colores de recubrimiento contienen preferentemente sustancias espesantes, a fin de ajustar una determinada viscosidad deseada, necesaria para el procesamiento adicional, y también un determinado grado de retención de agua. Los 25 ejemplos de espesantes adecuados son carboximetilcelulosa, alginatos o polímeros espesantes completamente sintéticos en base a acrilatos. Además, como aditivos de color de recubrimiento, se pueden usar colorantes de tintado o pigmentos de tintado, antiespumantes y opcionalmente estearatos.

30 **[0062]** Las formulaciones líquidas de ABF usadas de acuerdo con la presente invención se añaden preferentemente a los colores de recubrimiento en una cantidad de un 0,05 a un 3,5 % en peso y preferentemente entre un 0,1 y un 2 % en peso, en relación con el peso total del pigmento en el color de recubrimiento.

35 **[0063]** Los colores de recubrimiento de la invención se pueden aplicar mediante procedimientos de recubrimiento de papel comúnmente usados, las aplicaciones adecuadas son, por ejemplo, recubrimiento por prensa de película, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento por cortina y recubrimiento por pulverización.

40 **[0064]** Los compuestos y las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se usan preferentemente para el blanqueamiento y brillo de papel recubierto, por ejemplo, usándolos como aditivos de color de recubrimiento como se describe anteriormente. En particular es preferente usarlos en colores de recubrimiento que contengan poli(alcohol vinílico) como coaglutinante.

45 **[0065]** El término recubrimiento de papel se usa normalmente, una vez que el color de recubrimiento forma una capa completamente cerrada sobre el papel base, este es normalmente el caso por encima de un peso de recubrimiento de aproximadamente 5 a 6 g/m². Además del procedimiento de recubrimiento de papel, el término pigmentación describe también un procedimiento común, en el que la superficie del papel se trata de manera similar al procedimiento de encolado de superficie descrito anteriormente, pero con la diferencia de que los pigmentos son una parte esencial del licor de tratamiento, opcionalmente combinado con otros aglutinantes además de almidón. El peso del recubrimiento durante el procedimiento de pigmentación es preferentemente inferior a 5-6 g/m². La pigmentación de un papel de base dado se usa típicamente para mejorar sus propiedades 50 ópticas, así como la imprimibilidad y la uniformidad de la superficie del papel. Los compuestos y las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención se pueden usar en un procedimiento de pigmentación y los correspondientes licores de tratamiento, a fin de lograr un incremento de brillo y blancura. La invención también comprende líquidos de tratamiento de pigmentación que comprenden los compuestos de fórmula (1) o (1a) o las mezclas de ABF novedosos de acuerdo con la presente invención.

55 **[0066]** La invención también proporciona materiales a base de celulosa producidos por los procedimientos descritos anteriormente o materiales a base de celulosa que comprenden los compuestos o la composición o mezcla de ABF como se describe anteriormente. El material a base de celulosa es en particular papel, cartón o tejido textil a base de celulosa, por ejemplo, algodón.

60 **[0067]** Los ejemplos a continuación en el presente documento ilustran la invención sin restringir el alcance de protección.

Ejemplos

65

Condiciones de preparación generales

[0068] Se usó un reactor de vidrio 4 l equipado con una camisa de refrigeración y calefacción conectada a un termostato, un agitador de hélice y un electrodo de pH para todos los ejemplos de preparación. Se usó agua blanda para todos los ejemplos de preparación 1-4.

[0069] En primer lugar se convirtió ácido 4-aminobencenosulfónico (nombre vulgar: ácido sulfanílico) en su forma de sal de sodio disolviéndolo en agua a temperatura ambiente con agitación mientras se añadía 1 equivalente de hidróxido de sodio. Para este propósito se usó una solución de hidróxido de sodio con una concentración del 10,4 %. Se continuó la agitación hasta que se obtuvo una solución clara.

[0070] La solución resultante de sulfanilato de sodio tenía un contenido de 0,93 mol/kg.

[0071] A 554,8 g de esta solución, se añadió NaOH en exceso y agua en las siguientes cantidades:

Se añadieron 131,4 g de agua y 204,8 g de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 % a temperatura ambiente con agitación. Después de la adición, se continuó la agitación durante otros 10 minutos. Se obtuvieron 891 g de una solución de sulfanilato de sodio con exceso de NaOH, que contenía 0,516 mol de sulfanilato de sodio y 0,532 mol de NaOH (solución 1).

En primer lugar se convirtió ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico (nombre vulgar: DAS) en su forma de sal de sodio disolviéndolo en agua a temperatura ambiente con agitación mientras se añadía 1 equivalente de hidróxido de sodio. Para este propósito se usó una solución de hidróxido de sodio con una concentración del 10,4 %. Se continuó la agitación hasta que se obtuvo una solución clara.

[0072] La solución resultante de la sal disódica de DAS tenía un contenido de 0,401 mol/kg (solución 2).

Condiciones analíticas generales

[0073] Valor de extinción: Las soluciones de ABF obtenidas se caracterizaron midiendo su extinción en una cubeta de 1 cm a 350 nm, usando un espectrofotómetro Uvikon XS. Las muestras diluidas que contenían un 0,01 % en peso de la solución de ABF se prepararon antes de cada medición usando agua desmineralizada. El valor de extinción medido se calculó de nuevo a continuación para una solución acuosa hipotética que contenía un 1,00 % en peso de la solución de ABF original, el valor así obtenido se llama valor E1/1.

[0074] HPLC: Las soluciones de ABF obtenidas se analizaron con un dispositivo de HPLC de Shimadzu, la detección del pico tuvo lugar a 350 nm. Todos los picos detectados se sumaron hasta un 100 % de área.

[0075] Ejemplos de preparación 1-3: el componente principal, que representa la molécula de ABF de fórmula (10) con $n=1$, R_x y $R_y = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $M = \text{Na}^+$, tuvo un tiempo de retención de aproximadamente 26 minutos. El compuesto de ABF representado por la fórmula (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $M = \text{Na}^+$, tuvo un tiempo de retención de aproximadamente 45 minutos.

[0076] Ejemplo de preparación 4: el componente principal, que representa la molécula de ABF de fórmula (10) con $n=1$, R_x y $R_y = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ y $M = \text{Na}^+$, dio lugar a 3 picos de HPLC, puesto que está presente en forma de diferentes isómeros. Estos 3 picos tuvieron un tiempo de retención de 31-32 minutos. El compuesto de ABF representado por la fórmula (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ y $M = \text{Na}^+$, tuvo un tiempo de retención de aproximadamente 49 minutos.

Ejemplo de preparación 1

Etapa de reacción 1:

[0077] Se añadieron 650 g de agua al reactor y se puso en marcha el agitador. La agitación se mantuvo a lo largo de toda la síntesis. Se añadieron 11,0 g de cloruro de sodio y 0,1 g de NaHCO_3 y se disolvieron con agitación. A continuación, se enfrió la mezcla hasta 8 °C. A continuación, se añadió 1,0 g del dispersante DIADAVIN® CA 40130 (de LEVACO Chemicals GmbH) y se mezclaron durante 1 minuto de agitación continua.

[0078] A continuación, se añadieron al reactor 100,0 g de cloruro cianúrico (0,542 mol), seguido de la adición de 100,0 g de agua, que tenía una temperatura de 8 °C. Se continuó la agitación durante 30 minutos para dispersar el cloruro cianúrico en agua. La temperatura se mantuvo a 8 °C y el pH permaneció en el intervalo de 5,5 a 7,0.

[0079] A continuación, se añadieron al reactor 16,3 g de solución 2 (que contenía 0,0065 mol de sal disódica DAS) a velocidad constante durante 10 minutos. Se mantuvo el pH en la mezcla de reacción en el intervalo de 3,8-4,5 mediante la adición simultánea de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 %. Después de que finalizó la adición de la solución 2, el pH se ajustó a un valor en el intervalo de 4,3-4,7 con la solución de NaOH. Se añadieron en total 5,1 g de la solución de NaOH durante y después de la adición de la solución 2.

[0080] A continuación, se inició la adición de solución de sulfanilato de sodio que contenía exceso de NaOH (solución 1). Se añadieron 891 g de solución 1 (que contenía 0,516 mol de sulfanilato de sodio) a velocidad constante durante 2 horas y 30 minutos. La temperatura de reacción se dejó elevar hasta 16 °C durante la primera hora de adición, a continuación la temperatura se mantuvo a 16 °C durante el resto del tiempo de adición. El pH en la mezcla de reacción se mantuvo entre 4,0 y 5,0 durante la totalidad del tiempo de adición.

[0081] Después de que finalizó la adición, se continuó la agitación durante otros 20 minutos y a continuación se elevó la temperatura hasta 20 °C.

Etapa de reacción 2:

[0082] Se añadieron 654,7 g de solución 2 (que contenía 0,263 mol de sal disódica DAS) a velocidad constante durante 30 minutos. Durante esta adición de la solución 2, se elevó el pH en la mezcla de reacción a 6,5 y a continuación se mantuvo en este valor a través de la adición de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 %. La temperatura se mantuvo entre 20-25 °C durante la adición de la solución 2. Después de que finalizó la adición, se elevó la temperatura hasta 65 °C durante 1 hora y 15 minutos y a continuación se mantuvo durante 1 hora y 20 minutos más, mientras el pH todavía se mantenía a 6,5 a través de la adición de la solución de NaOH. En total, se añadieron 205,4 g de la solución de NaOH con una concentración del 10,4 % durante esta etapa de reacción.

Etapa de reacción 3:

[0083] Se añadieron 76,3 g de una solución acuosa de dietanolamina, que tenía un contenido activo de 89,6 % en peso, a la mezcla de reacción a velocidad constante durante 9 minutos. A continuación, se elevó la temperatura hasta 100 °C durante 45 minutos. La reacción se inició a aproximadamente 75 °C, esto dio lugar a una caída de pH. Cuando el valor del pH había alcanzado 8,0, se inició la adición de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 % y se mantuvo el pH a 8,0 a través de la adición de esta solución. Después de alcanzar los 100 °C, se continuó la agitación durante otras 3 horas mientras el pH todavía se mantenía a 8,0. En total, se añadieron 179,7 g de solución de NaOH durante esta etapa. A continuación, se enfrió la solución de ABF resultante hasta 55 °C, se filtró a través de un filtro de papel estriado y se dejó enfriar aún más hasta 25 °C.

[0084] La solución de ABF amarillenta resultante tenía un valor E1/1 de 57.

[0085] El análisis de HPLC dio los siguientes resultados: el componente principal de acuerdo con la fórmula general (10) con $n=1$, R_x y $R_y = CH_2CH_2OH$ y $M = Na^+$ se detectó con un 91,1 %. El ABF de acuerdo con la fórmula general (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = CH_2CH_2OH$ y $M = Na^+$ se detectó con un 4,3 %.

Ejemplo de preparación 2:

[0086] El procedimiento como se describe en el ejemplo de preparación 1 se repitió con los siguientes cambios:

Etapa de reacción 1:

[0087] Se usaron 65,2 g de la solución 2 (que contenía 0,0261 mol de sal disódica DAS) y 845 g de la solución 1 (que contenía 0,490 mol de sulfanilato de sodio). Se añadieron 20,5 g de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 % durante y directamente después de la adición de la solución 2 para ajustar el pH a 4,3-4,7.

Etapa de reacción 2:

[0088] Se usaron 648,0 g de la solución 2 (que contenía 0,260 mol de sal disódica DAS). En total, se añadieron 204,1 g de solución de NaOH durante esta etapa.

Etapa de reacción 3:

[0089] En total, se añadieron 169,3 g de solución de NaOH durante esta etapa.

[0090] La solución de ABF amarillenta resultante tenía un valor E1/1 de 59.

[0091] El análisis de HPLC dio los siguientes resultados: el componente principal de acuerdo con la fórmula general (10) con $n=1$, R_x y $R_y = CH_2CH_2OH$ y $M = Na^+$ se detectó con un 80,0 %. El ABF de acuerdo con la fórmula general (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = CH_2CH_2OH$ y $M = Na^+$ se detectó con un 11,7 %.

Ejemplo de preparación 3:

[0092] El procedimiento como se describe en el ejemplo de preparación 1 se repitió con los siguientes cambios:

Etapas de reacción 1:

5 **[0093]** Se usaron 130,2 g de la solución 2 (que contenía 0,0522 mol de sal disódica DAS) y 752,6 g de la solución 1 (que contenía 0,436 mol de sulfanilato de sodio). Se añadieron 40,9 g de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 % durante y después de la adición de la solución 2 para ajustar el pH a 4,3-4,7.

Etapas de reacción 2:

10 **[0094]** Se usaron 631,1 g de la solución 2 (que contenía 0,253 mol de sal disódica DAS). En total, se añadieron 199,8 g de solución de NaOH durante esta etapa.

Etapas de reacción 3:

15 **[0095]** En total, se añadieron 178,3 g de solución de NaOH durante esta etapa.

[0096] La solución de ABF amarillenta resultante tenía un valor E1/1 de 57.

20 **[0097]** El análisis de HPLC dio los siguientes resultados: el componente principal de acuerdo con la fórmula general (10) con $n=1$, R_x y $R_y = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $M = \text{Na}^+$ se detectó con un 66,6 %. El ABF de acuerdo con la fórmula general (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $M = \text{Na}^+$ se detectó con un 20,1 %.

Ejemplo de preparación 4:

25 **[0098]** Se repitieron los etapas de reacción 1 y 2 del procedimiento como se describe en el ejemplo de preparación 1. En la etapa de reacción 3, se usó diisopropanolamina en lugar de dietanolamina.

Etapas de reacción 3:

30 **[0099]** Se añadieron a la mezcla de reacción 102,0 g de una solución acuosa de diisopropanolamina, que tenía un contenido activo de un 84,9 % en peso, a velocidad constante durante 12 minutos. A continuación, se elevó la temperatura hasta 100 °C durante 45 minutos. La reacción se inició a aproximadamente 75 °C, esto dio lugar a una caída de pH. Cuando el valor del pH había alcanzado 8,0, se inició la adición de una solución de NaOH con una concentración del 10,4 % y se mantuvo el pH a 8,0 a través de la adición de esta solución. Después de alcanzar los 100 °C, se continuó la agitación durante otras 3 horas mientras el pH todavía se mantenía a 8,0. En total, se añadieron 176,3 g de solución de NaOH durante esta etapa. A continuación, se enfrió la solución de ABF resultante hasta 55 °C, se filtró a través de un filtro de papel estriado y se dejó enfriar aún más hasta 25 °C.

40 **[0100]** La solución de ABF amarillenta resultante tenía un valor E1/1 de 53.

[0101] El análisis por HPLC dio los siguientes resultados: el componente principal que aparecía como 3 picos (diferentes isómeros) de acuerdo con la fórmula general (10) con $n=1$, R_x y $R_y = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ y $M = \text{Na}^+$ se detectó con un 90,2 %. El ABF de acuerdo con la fórmula general (1) con $n=1$, R_1 a $R_8 = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ y $M = \text{Na}^+$ se detectó con un 3,6 %.

Ejemplo de preparación 5

50 **[0102]** Se mezclaron 2875 g de una solución de ABF obtenida de acuerdo con el ejemplo de preparación 2 a temperatura ambiente con 1711 g de agua desmineralizada. A continuación, la solución resultante se concentró y se desaló parcialmente en un procedimiento de filtración con membrana a 25 °C con una presión de 4 MPa (40 bar). Se obtuvieron así 1094 g de producto concentrado que tenía un valor E1/1 de 140,1.

55 **[0103]** Se mezclaron 100 g de este producto concentrado durante 15 minutos en un agitador magnético a temperatura ambiente con 15 g de agua blanda y 30 g de la solución de poli(alcohol vinílico) Polyviol® LL 2850 (de Wacker), que tenía una concentración del 25 % en peso. Se obtuvo una formulación con un valor E1/1 de 97 y un contenido de poli(alcohol vinílico) de un 5,2 % en peso.

Ejemplo de preparación 6

60 **[0104]** En primer lugar se mezclaron 100 g del producto concentrado como se describe en el ejemplo de preparación 5 anterior durante 5 minutos en un agitador magnético a temperatura ambiente con 30 g de agua blanda, a continuación se añadieron 15 g de polietilenglicol 1550 fundido en forma líquida, que tenía una temperatura de 60 °C. Se continuó mezclando durante otros 15 minutos. Se obtuvo una formulación con un valor E1/1 de 97 y un contenido de polietilenglicol de un 10,3 % en peso.

65

Ejemplos de aplicación

Aplicación de recubrimiento:

5 **[0105]** Se preparó un color de recubrimiento de papel a partir de las siguientes materias primas:

- 945 g de polvo de GCC Hydrocarb® 90 (de Omya)
- 405 g de caolín "Kaolin KN 83 Granulat" (contenido de caolín de 99 %, de Amberger Kaolinwerke)
- 8,5 g del dispersante Polysalz® S (aproximadamente un 40 % de sólidos, de BASF)
- 10 270 g del aglutinante Litex® P 7110 (látex de estireno-butadieno con aproximadamente un 50 % de sólidos, de Synthomer)
- 40 g de la solución de poli(alcohol vinílico) Polyviol® LL 2850 que tiene un 25 % de sólidos (de Wacker)
- 100 g de una solución acuosa de carboximetilcelulosa Walocel® CRT 10G (de Dow Wolff Cellulosics) que tiene un 10 % de sólidos
- 15 640,2 g de agua desmineralizada
- 6,5 g de solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración del 5 %.

20 **[0106]** Para preparar el color de recubrimiento, los materiales mencionados anteriormente se mezclaron de la siguiente manera usando las cantidades dadas: en primer lugar se agitó Polysalz® S en agua desmineralizada a temperatura ambiente. A esta mezcla, se añadieron GCC y caolín y se mezclaron con una placa de disolución a 500 rpm durante 5 minutos. A continuación, se dispersó la mezcla con un dispositivo Ultra-Turrax a 7000 rpm durante 2 minutos. Después de esto, se añadieron el aglutinante, la solución de poli(alcohol vinílico) y la solución de carboximetilcelulosa posteriormente con agitación. El pH del color de recubrimiento se ajustó al intervalo de 8,4-8,6 añadiendo la solución acuosa de hidróxido de sodio.

25 **[0107]** Se continuó la agitación durante otros 5 minutos. Se obtuvo un color de recubrimiento de papel con un contenido de sólidos de un 62,2 % y un contenido de pigmento de un 55,7 %.

30 **[0108]** El color de recubrimiento se separó en 19 porciones de 100 g. Los ABF líquidos de acuerdo con los ejemplos de preparación 1-6 se diluyeron antes de la adición a un valor E1/1 de 50 añadiendo agua desmineralizada. A continuación, se añadieron las preparaciones de ABF a las muestras de color de recubrimiento en cantidades de 0,37 g / 0,75 g / 1,12 g y se agitaron durante 5 minutos. Para propósitos de comparación, el color de recubrimiento sin la adición de ABF se aplicó de la misma manera que se describe a continuación: cada una de las muestras de color de recubrimiento se aplicó a hojas de papel base sin madera que tenían un peso base de aproximadamente 83 g/m². Para este propósito, se usó la estucadora de laboratorio Erichsen K-Control-Coater, modelo K 202.

40 **[0109]** A continuación, se secaron los papeles recubiertos en un secador de tambor a 95 °C durante 1 minuto y luego se almacenaron durante 4 horas a 23 °C y una humedad relativa de un 50 %. El peso del recubrimiento aplicado estaba en el intervalo de 14-16 g/m².

[0110] A continuación, se determinaron la blancura CIE y los valores de brillo ISO usando un dispositivo Datacolor ELREPHO SF 450.

45 **[0111]** Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Cantidad de ABF (% relacionado con la materia seca en el color de recubrimiento)	ABF del ejemplo de preparación n.º	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
no se usó ABF	no se usó ABF	81,0	66,9
0,59	1	86,9	87,3
1,21	1	89,7	95,9
1,80	1	91,3	100,6
0,59	2	87,1	88,3
1,21	2	89,9	97,0
1,80	2	91,6	101,6
0,59	3	87,3	88,4
1,21	3	90,1	97,4

Cantidad de ABF (% relacionado con la materia seca en el color de recubrimiento)	ABF del ejemplo de preparación n.º	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
1,80	3	91,9	102,2
0,59	4	86,8	87,1
1,21	4	89,8	96,5
1,80	4	91,3	100,9
0,59	5	87,1	88,4
1,21	5	90,3	98,0
1,80	5	91,9	102,3
0,59	6	87,2	88,3
1,21	6	90,2	97,6
1,80	6	91,9	102,4

[0112] Se puede observar claramente que todos los ABF sometidos a prueba dan lugar a un incremento significativo de blancura y brillo, cuando se aplican en un color de recubrimiento de papel.

5 *Aplicación de la prensa de encolado:*

[0113] Los ABF líquidos de acuerdo con los ejemplos de preparación 1 y 2 se diluyeron en primer lugar a un valor E1/1 de 50 añadiendo agua desmineralizada. A continuación se prepararon los licores de la prensa de encolado con estas soluciones de ABF como sigue: se mezclaron 1,67 g / 3,33 g / 5,00 g, respectivamente, de cada solución de ABF a temperatura ambiente con 192,3 g de una solución acuosa de almidón Perfectamyl® A 4692 (de AVEBE) que tenía una concentración del 6,5 % en peso, a continuación se llenaron hasta 250,0 g con agua desmineralizada, y por último se agitó durante 5 minutos en un agitador magnético.

[0114] Se usó un papel sin madera, sin encolar con un peso base de 107 g/m² para las pruebas de encolado de superficie. Los licores de la prensa de encolado se aplicaron con una prensa de encolado de laboratorio (de la empresa Mathis, tipo HF) usando una velocidad de 2,5 m/min y una presión de 250 kPa (2,5 bar). Pesó el papel directamente antes y después del tratamiento de prensa de encolado produjo una recogida húmeda del papel de aproximadamente un 90 % para todos los licores de tratamiento.

[0115] Para propósitos de comparación, el papel base se trató de manera análoga sin la adición de un ABF al licor de la prensa de encolado.

[0116] Los papeles tratados se secaron en cada caso en un cilindro de secado durante 2 minutos a 105 °C, y luego se almacenaron en clima normal (23 °C, 50° de humedad relativa) durante 24 horas. A continuación, se determinaron los valores del brillo ISO y la blancura CIE usando un dispositivo Datacolor Eirepho SF 450.

[0117] Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Cantidad de ABF (% relacionado con el licor de la prensa de encolado)	ABF del ejemplo de preparación n.º	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
no se usó ABF	no se usó ABF	85,1	80,4
0,67	1	103,9	136,7
1,33	1	107,2	144,9
2,0	1	109,2	148,8
0,67	2	105,0	138,9
1,33	2	108,2	145,7
2,0	2	109,6	148,1

[0118] Se puede observar en los resultados obtenidos que los ABF sometidos a prueba dan lugar a un incremento significativo de blancura y brillo, cuando se aplican a la superficie de papel en una aplicación de prensa de encolado.

5 *Aplicación de extremo húmedo*

[0119] Las hojas hechas a mano que contenían los ABF de los ejemplos de preparación 1 y 2 se prepararon como sigue: se usó una suspensión acuosa de pasta, que contenía 70 partes en peso de pasta química de fibra corta y 30 partes en peso de pasta química de fibra larga y tenía una libertad de 35 °SR y una consistencia de un 0,625 % en peso para preparar las hojas hechas a mano. Los ABF líquidos de los ejemplos 1 y 2 se diluyeron antes de la preparación de la hoja hecha a mano a un valor E1/1 de 0,50 añadiendo agua desmineralizada.

[0120] Para cada hoja hecha a mano, se colocaron 800 ml de la suspensión de pasta en un vaso de precipitados y se agitó por medio de un agitador magnético. De cada solución de ABF diluida, se añadieron 3,0 g / 6,0 g / 9,0 g, respectivamente. A continuación, la suspensión de pasta se dejó agitar durante 10 minutos.

[0121] A continuación, se usó un formador de hojas hechas a mano para preparar hojas hechas a mano de aproximadamente 5 g de peso seco y un peso base de aproximadamente 120 g/m². En cada caso, se colocó un papel de filtro húmedo sobre el alambre del formador de hojas, a continuación se vertió la suspensión de pasta sobre el alambre y se eliminó el agua mediante una bomba de succión. Se usó un segundo papel de filtro para cubrir la hoja hecha a mano húmeda. A continuación, se presionó la hoja hecha a mano y por último se secó en un cilindro de secado durante 2 minutos a 105 °C. Las hojas hechas a mano se almacenaron luego en clima normal (23 °C, 50° de humedad relativa) durante 24 horas. A continuación, se determinaron los valores del brillo ISO y la blancura CIE usando un dispositivo Datacolor Elrepho SF 450.

[0122] Para propósitos de comparación, se preparó y evaluó de manera análoga una hoja hecha a mano sin adición de ABF.

[0123] Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla 3.

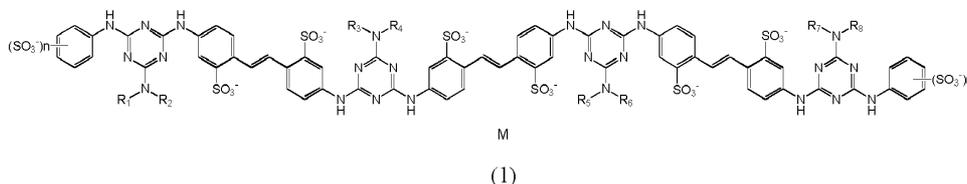
Tabla 3

Cantidad de solución ABF diluida; valor E1/1 de 0,50 (g)	ABF del ejemplo de preparación n.º	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
no se usó ABF	no se usó ABF	81,6	65,4
3,0	1	97,7	116,8
6,0	1	101,6	127,3
9,0	1	103,7	132,1
3,0	2	99,3	120,5
6,0	2	102,4	128,0
9,0	2	103,3	130,1

[0124] Se puede observar en los resultados obtenidos que los ABF sometidos a prueba dan lugar a un incremento significativo de blancura y brillo, cuando se aplican a la pasta de fabricación de papel antes de la formación de la hoja (aplicación de extremo húmedo).

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la siguiente fórmula (1):



5

en la que n es 0, 1 o 2; y en la que

10 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO₃⁻, -(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3, k es un número entero de 1 a 4 y R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado; o

15 R₁ y R₂, o R₃ y R₄, o R₅ y R₆, o R₇ y R₈ independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina; y en la que

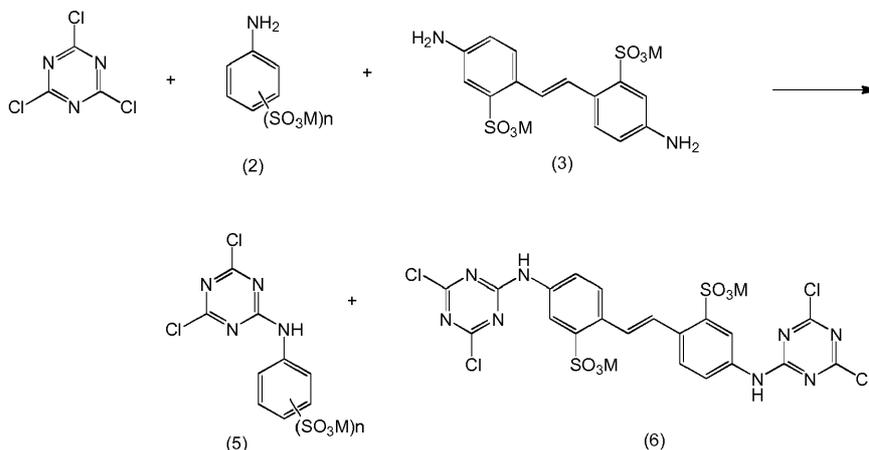
20 M representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H⁺, catión de metal alcalino, Ca²⁺, Mg²⁺, amonio, tetraalquilamonio C₁-C₄, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C₂-C₃ y NH(R₁₀)_o(R₁₁)_p⁺ siendo R₁₀ alquilo C₁-C₄ y siendo R₁₁ hidroxialquilo C₂-C₃, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2, y o ≠ p, el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes.

25 2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que n es un número entero de 1 o 2; el sustituyente -NR₁R₂ es idéntico a -NR₇R₈, el sustituyente -NR₃R₄ es idéntico a -NR₅R₆; y M se selecciona entre los cationes H⁺, Na⁺, Li⁺, K⁺, amonio, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido con radicales hidroxialquilo C₂-C₃, o mezclas de dichos cationes.

30 3. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en el que n es un número entero de 1 o 2; los sustituyentes R₁ a R₈ se seleccionan de H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, -(CH₂)_i-SO₃⁻, en el que i es un número entero de 1 a 3, y fenilo sustituido con SO₃⁻; y M se selecciona de los cationes H⁺, Na⁺, Li⁺, K⁺, amonio, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C₂-C₃, o mezclas de dichos cationes.

35 4. Los compuestos de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que R₁ a R₈, independientemente entre sí, se seleccionan de H, alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₃ lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO₃⁻ y -CH₂-CH₂-SO₃⁻.

40 5. Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:
en una primera etapa de reacción, se hace reaccionar 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico) con una amina aromática de la fórmula (2) y un compuesto de fórmula (3) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, para obtener una mezcla de los compuestos de fórmula (5) y fórmula (6):



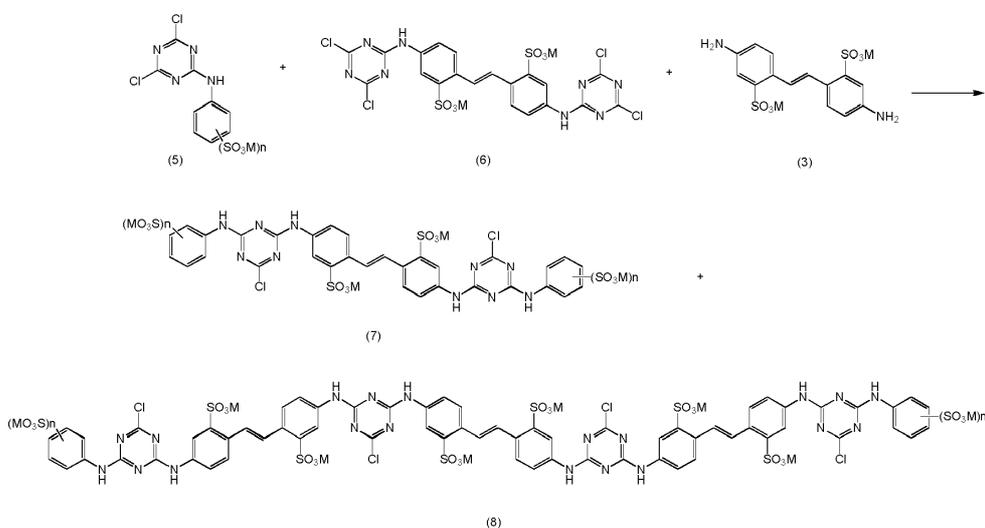
45

en las que n es 0, 1 o 2; y en las que

5 M representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H^+ , catión de metal alcalino, Ca^{2+} , Mg^{2+} , amonio, tetraalquilamonio C₁-C₄, amonio que es mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C₂-C₃ y $NH(R_{10})_o(R_{11})_p^+$ siendo R₁₀ alquilo C₁-C₄ y siendo R₁₁ hidroxialquilo C₂-C₃, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2, y o \neq p, el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes; y

10 en el que, en la primera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (2) con respecto al compuesto de fórmula (3) está en el intervalo de desde 1: 0,65 a 1,095: 0,0025 a 0,15;

15 en una segunda etapa de reacción, se hace reaccionar la mezcla obtenida de los compuestos de fórmulas (5) y (6) con un compuesto de fórmula (3) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, para obtener una mezcla de los compuestos de fórmula (7) y fórmula (8):

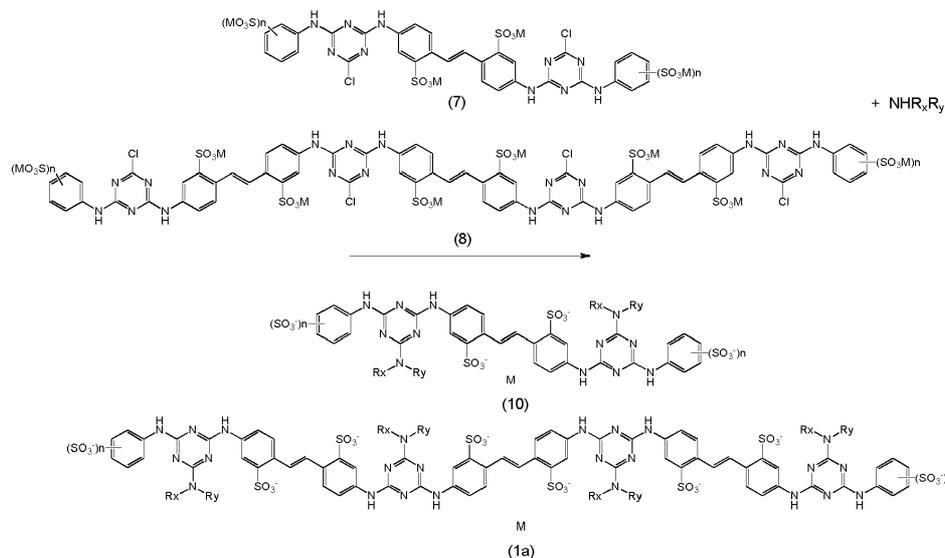


20 en las que n y M se definen como anteriormente;

25 en una tercera etapa de reacción, se hace reaccionar la mezcla obtenida de los compuestos de fórmulas (7) y (8) con al menos una amina seleccionada de amoníaco, aminas primarias y secundarias, en las que los sustituyentes orgánicos de la amina primaria y secundaria se seleccionan de alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxilquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, fenilo sustituido con SO₃⁻, -(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3, k es un número entero de 1 a 4 y R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado;

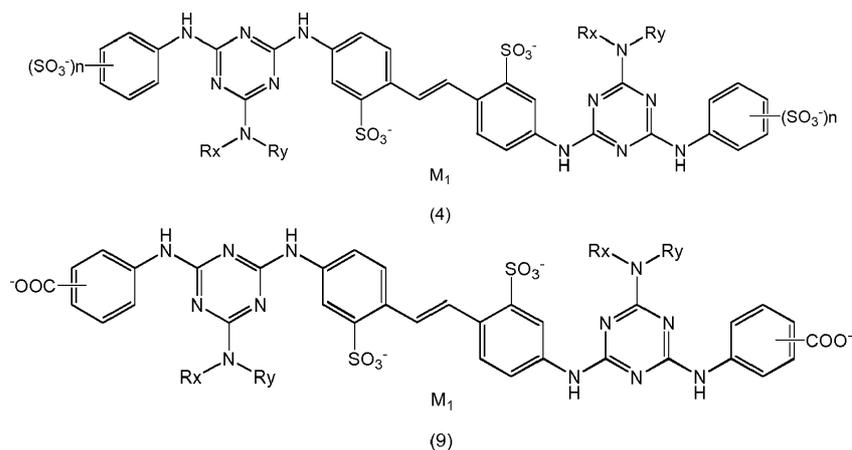
30 o los sustituyentes de la amina secundaria junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina;

35 en particular en el que se prepara un compuesto (1a), en el que el procedimiento comprende la primera y segunda etapas de reacción de la preparación del compuesto de fórmula (1), y en el que en la tercera etapa de reacción, se hace reaccionar la mezcla obtenida de los compuestos de fórmulas (7) y (8) con una amina de fórmula NHR_xR_y , para obtener una mezcla del compuesto de fórmula (1a) y el compuesto de fórmula (10):



en las que n y M son como se define anteriormente, y en las que

- 5 **5.** R_x y R_y son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, hidroxialquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, alcoxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, cianoalquilo C₂-C₄ lineal o ramificado, o
 -(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM₁, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3 y en los que k es un número entero de 1 a 4, R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, o
- 10 **6.** El procedimiento según la reivindicación 5, en el que, en la primera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (2) con respecto al compuesto de fórmula (3) está en el intervalo de desde 1: 0,70 a 0,80; 0,10 a 0,15, o desde 1: 0,80 a 1,08; 0,01 a 0,075.
- 15 **7.** El procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que, en la segunda etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto al compuesto de fórmula (3) está en el intervalo de desde 1: 0,425 a 0,525, preferentemente desde 1: 0,425 a 0,500.
- 20 **8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que, en la tercera etapa de reacción, la proporción molar de cloruro cianúrico con respecto a la cantidad total de aminas está en el intervalo de desde 1: 1,00 a 1,50, preferentemente desde 1: 1,00 a 1,25.
- 25 **9.** Una composición que comprende
 al menos un compuesto de fórmula (1) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o un compuesto de fórmula (1a) preparado de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, y
 al menos un agente blanqueador fluorescente (ABF) adicional seleccionado del compuesto de fórmula (4) y el compuesto de fórmula (9):
- 30



en las que

n = 0, 1 o 2,

R_x y R_y son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, en la que el residuo alquilo es lineal o ramificado, o

-(CH₂)_i-SO₃⁻, -(CH₂)_i-fenilo, -(CH₂)_k-COOM₁, -(CH₂)_k-COOR₉, -(CH₂)_k-CONH₂, -(CH₂)_k-OR₉, en los que i es un número entero de 1 a 3 y en los que k es un número entero de 1 a 4, R₉ es alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, o

R_x y R_y independientemente entre sí junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo de morfolina, de piperidina o de pirrolidina;

y en las que

M₁ representa el equivalente de carga catiónica correspondiente seleccionado de los cationes H⁺, catión de metal alcalino, Ca²⁺, amonio, tetraalquilamonio C₁-C₄, amonio que está mono, di, tri o tetrasustituido por radicales hidroxialquilo C₂-C₃, y NH(R₁₀)_o(R₁₁)_p⁺, siendo R₁₀ alquilo C₁-C₄ y siendo R₁₁ hidroxialquilo C₂-C₃, en el que tanto o como p son un número entero de 1 o 2 y o ≠ p, y el alquilo es lineal o ramificado; y mezclas de dichos cationes.

10. La composición de la reivindicación 9, en la que el compuesto de fórmula (1) o (1a) está presente en una cantidad de un 1 a un 90 % en peso, preferentemente de un 1 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, y el al menos un agente blanqueador fluorescente (ABF) adicional está presente en una cantidad de un 10 a un 99 % en peso, preferentemente de un 50 a un 99 % en peso, más preferentemente de un 75 a un 99 % en peso, en cada caso en base a la cantidad total de compuestos de fórmula (1) o fórmula (1a), y el agente blanqueador fluorescente (ABF) adicional.

11. Uso de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, para blanquear ópticamente materiales a base de celulosa, en particular papel, cartón o tejidos textiles a base de celulosa, preferentemente mediante aplicación de recubrimiento, aplicación de prensa de encolado o aplicación de extremo húmedo; o, como aditivo, en detergentes.

12. Un color de recubrimiento que comprende

- al menos un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10,

- al menos un pigmento blanco, y

- al menos un aglutinante.

13. Un licor de la prensa de encolado o la prensa de película que comprende

- al menos un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, y

- al menos un agente de encolado.

14. Un procedimiento para blanquear ópticamente materiales a base de celulosa, en particular papel, cartón o tejido textil a base de celulosa, que comprende tratar el material a base de celulosa con al menos un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.

15. Un material a base de celulosa, en particular papel, cartón o tejido textil a base de celulosa, obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, o que comprende al menos un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.