

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 678**

51 Int. Cl.:

C07D 403/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2015 E 15164024 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2933253**

54 Título: **Abrillantadores ópticos de estilbenu**

30 Prioridad:

17.04.2014 IT MI20140726

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

23.05.2019

73 Titular/es:

**3V SIGMA S.P.A (100.0%)
Via Fatebenefratelli 20
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**BERTE', FERRUCCIO y
ALBORGHETTI, PATRICK**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 713 678 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

Abrillantadores ópticos de estilbeno

La presente invención divulga compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico que son útiles como abrillantadores ópticos para blanquear fibras, celulosa y particularmente papel y cartón.

5 Técnica anterior

El ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, generalmente conocido como "DAS", es el material de partida para muchos productos importantes usados en la industria, incluyendo muchos tintes y abrillantadores ópticos. Los abrillantadores ópticos con base en la química de DAS, conocidos como agentes abrillantadores ópticos (OBAs) o agentes de blanqueamiento fluorescente (FWAs), tienen una cantidad de usos en campos tales como detergentes, papel, textiles, etc.

10

Una de las maneras más comunes de producir abrillantadores ópticos es reemplazar los grupos amino de DAS por triazinas sustituidas de manera variada. Esto puede hacerse, por ejemplo, haciendo reaccionar DAS en condiciones adecuadas con cloruro de cianurilo para que los átomos de cloro que no han reaccionado permanezcan en el anillo de triazina. La especie reactiva intermedia se hace reaccionar, a su vez, con otras aminas o alcoholes para obtener los productos deseados. DAS, cloruro de cianurilo y aminas o alcoholes pueden hacerse reaccionar obviamente en diferentes secuencias mientras aún produzcan productos efectivos.

15

La publicación GB 1329565 divulga aminas sintetizadas mediante la reacción de Michael sobre monómeros insaturados de (met)acrilamida alcanosulfónicos. Estas aminas se derivan, a su vez, de la reacción de amoníaco, alquilaminas primarias o secundarias, cicloalquilaminas primarias o secundarias o alcoxilquilaminas con un ácido (met)acrilamido-alcanosulfónico o una sal del mismo. También se divulgan su procedimiento de preparación y el procedimiento para la preparación de una dispersión de poliuretano en su presencia.

20

La publicación US 4985591 divulga un procedimiento para la síntesis de un catalizador semi-cristalino para la fabricación de recubrimientos, en cuyo caso las aminas obtenidas mediante la reacción de Michael entre una amina monofuncional primaria y una amida alfa, beta-insaturada o compuesto de éster que contiene grupos fosfónicos o sulfónicos, se usan en la primera etapa.

25

La publicación US 4090967 divulga composiciones de humectación acuosa y de formación de películas que contienen tensioactivos fluorados, electrolitos, disolventes y, entre los tensioactivos no fluorados, sales de ácidos aminoalquilamido-obtenidas a partir de alquilaminas, cicloalquilaminas, furfurilaminas, morfolina-aminas y aminas polivalentes.

30

La publicación US 5025085 divulga composiciones de resinas amino plásticas en cuyo caso los catalizadores de curado también pueden ser aminas articuladas derivadas de la reacción de Michael entre alquilaminas, alcanolaminas, alcoxilalcanolaminas y poliaminas con un ácido (met)acrilamido alcanosulfónico o una sal del mismo.

Los abrillantadores ópticos de estilbeno ya conocidos, sus procedimientos de síntesis, sus composiciones y los procedimientos correspondientes y usos en detergentes y para blanquear fibras y celulosa y, en particular, papel han sido descritos extensamente; véase, por ejemplo, las publicaciones GB 1293804, US 3532692, US 4468341, US 6210449, WO96/00221, EP 860437 y EP 1378545.

35

Descripción de la invención

Se ha encontrado ahora una nueva clase de compuestos 4,4'-aminoestilbeno-2,2'-disulfónicos que son útiles como agentes de blanqueamiento fluorescente y tienen propiedades superiores a aquellas de los abrillantadores ópticos ya conocidos.

40

Los abrillantadores ópticos según la invención se obtienen a partir de aminas secundarias particulares del tipo de ácido 2-(betaaminopropionamido)alcanosulfónico y sales del mismo, que se sintetizan, a su vez, mediante la reacción de Michael entre aminas y monómeros (met)acrilamida-2-alcanosulfónicos insaturados y las sales de los mismos. Algunas de dichas aminas son nuevas y son un objeto de la invención.

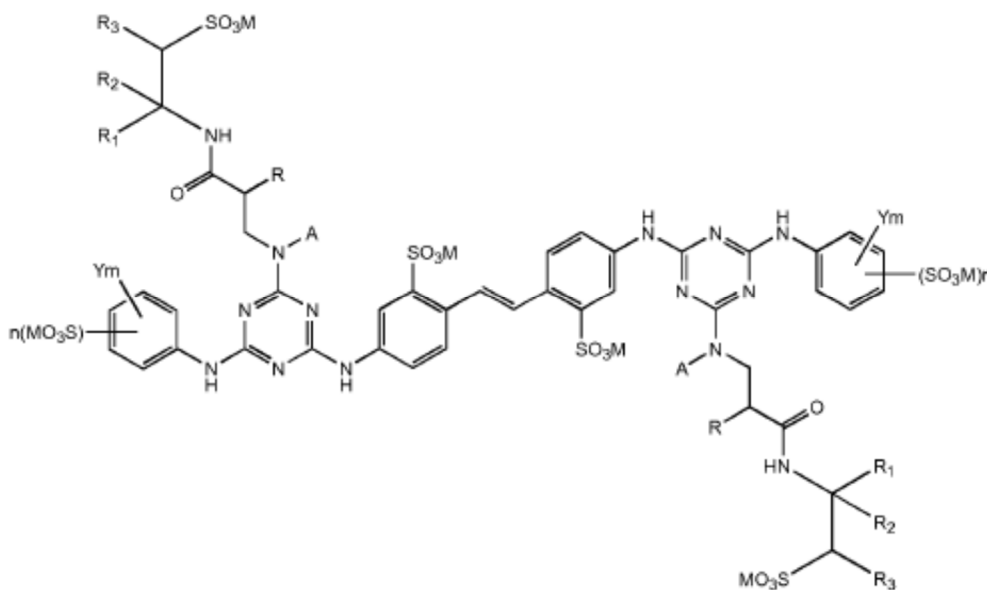
45

La invención también se refiere a procedimientos para sintetizar dichos intermedios de amino, los procedimientos para sintetizar los abrillantadores ópticos obtenidos a partir de los mismos, sus soluciones acuosas, sus composiciones para blanquear papel que contiene al menos un aglutinante o un pigmento, los procedimientos correspondientes de aplicación para blanquear papel en presencia o ausencia de sales de metal alcalino-térreo, y los usos relacionados.

50

Los nuevos abrillantadores ópticos de la presente invención proporcionan un desempeño muy alto en términos del grado de blanqueo obtenible de fibra, en particular sobre celulosa, y especialmente sobre papel y cartón. Esto significa que, siendo igual el grado requerido de blanqueamiento, es suficiente una cantidad más pequeña del abrillantador óptico que de otros abrillantadores ópticos ya ensayados y conocidos. Los beneficios resultantes son tanto económicos, como ecológicos.

Los abrillantadores ópticos según la presente invención se representan mediante la fórmula (I):



Fórmula (I)

en la cual

5 n es 0, 1 o 2;

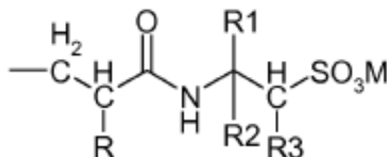
Y es alquilo de C₁-C₄, -COOM, -CO-CH₃, -SO₂-NH₂, -CN;

m es 0, 1 o 2;

R, R₁, R₂, R₃, que son iguales o diferentes, son H, metilo, etilo;

10 los grupos M son independientemente H, Li, Na, K, Ca, Mg, amonio, iones protonizados derivados de alquilaminas, alcanolaminas o alquilalcanolaminas;

A se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o dos sustituyentes que se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidroxilo, amino, alcoxi de C₁-C₃, -COOM, o -SO₃M; cicloalquilo de C₃-C₈, fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos seleccionados independientemente de -COOM o -SO₃M, alquilfenilo de C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o dos grupos seleccionados independientemente de -COOM o -SO₃M, o el grupo -SO₃M, y M es tal como se ha definido antes; o A es un residuo de la fórmula (II):



Fórmula (II)

en la cual M, R, R₁, R₂ y R₃ son tal como se han definido antes.

20 A puede ser, por ejemplo:

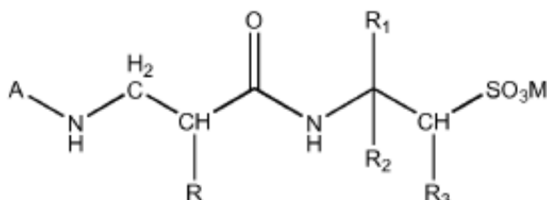
- hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo, 1,1-dimetil-2-hidroxietilo, 2-metoxietilo o fenilo; o

25 - la cadena lateral de una sal de aminoácido carboxílico, como los siguientes radicales: -CH₂COOM (glicina), -CH(CH₃)COOM (alanina), -CH(CH₂OH)COOM (serina), -CH(COOM)CH₂CH(CH₃)₂ (leucina), -CH(COOM)(CH₂)₄NH₂ (lisina), -CH(COOM)CH₂COOM (ácido aspártico), -CH(COOM)(CH₂)₂COOM (ácido glutámico), o los radicales 2-(COOM)fenilo y 4-(COOM)fenilo, donde M es tal como se ha definido antes; o

- el residuo de una sal de aminoácido sulfónico, tal como el residuo $-\text{SO}_3\text{M}$ (ácido sulfámico), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ (taurina), 3-(SO_3M)-fenilo (ácido metanílico), 4-(SO_3M)-fenilo (ácido sulfanílico), 2,4-di(SO_3M)-fenilo (ácido 2,4-anilina-disulfónico), 2,5-di(SO_3M)-fenilo (ácido 2,5-anilina-disulfónico); o un residuo de fórmula (II) tal como se ha definido antes.

5 La invención también se refiere a las formas hidratadas de los compuestos de fórmula (I).

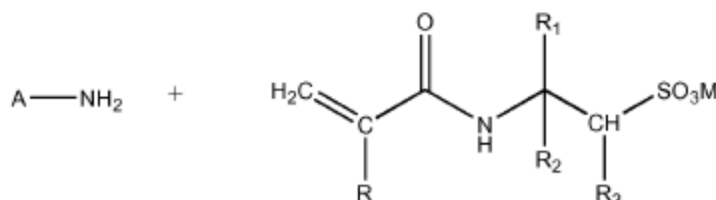
Los intermediarios de amino tienen la siguiente fórmula (III):



Fórmula (III)

en la cual A, R, R₁, R₂, R₃ y M tienen los significados definidos anteriormente.

10 Las aminas de la fórmula III se obtienen mediante reacción de adición según Michael, tal como sigue:



donde

A, R, R₁, R₂, R₃ y M son tal como se definen antes para compuestos de fórmula (I).

15 A-NH₂ es preferiblemente NH₃, una alquilamina primaria de C₁-C₈, una cicloalquilamina primaria de C₁-C₈, anilina, alquilamina aromática, un aminoácido carboxílico o sulfónico o una sal del mismo, o es una alcanolamina primaria.

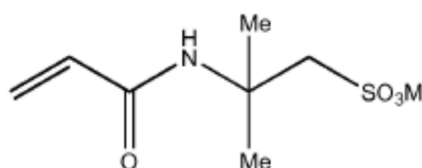
A-NH₂ puede ser, por ejemplo:

-una amina tal como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, butanolamina, isobutanolamina o anilina; o

20 -un aminoácido carboxílico tal como glicina, alanina, serina, leucina, lisina, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido 2-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico y las sales de los mismos; o

-un aminoácido sulfónico tal como taurina, ácido sulfámico, ácido sulfanílico, ácido metanílico, ácido 2,5-aminobenceno-disulfónico, ácido 2,4-aminobenceno-disulfónico acid, o una amina A-NH₂ en la cual A es un residuo de la fórmula (II).

25 Particularmente se prefieren las aminas de fórmula (III) obtenidas mediante reacción de Michael entre alcanolaminas primarias o aminoácidos carboxílicos o sulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS, ATBS; CAS RN 15214-89-8) y las sales de los mismos de la fórmula (IV)



Fórmula (IV)

30 en la cual M es H, Li, Na, K, Ca, Mg, amoníaco, iones protonizados derivados de alquilaminas o alquilalcanolaminas o alcanolaminas.

Las más preferidas son las aminas de fórmula (III), obtenidas mediante reacción de Michael entre etilamina, etanolamina, isopropanolamina, alanina, ácido aspártico, taurina y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS) y las sales de los mismos (AMPS).

5 Los abrillantadores ópticos según la invención se obtienen mediante procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, en las publicaciones GB 896533, GB 1293804, US 3532692, US 4468341, US 6210449, WO 96/00221, EP 860437, EP 1378545.

10 Por ejemplo, un mol de DAS puede hacerse reaccionar en condiciones adecuadas, sucesivamente, con 2 moles de cloruro de cianurilo, en presencia de agua o disolventes y aceptadores de protón o bases, de modo tal que aproximadamente 4 átomos de cloro que no han reaccionado, permanecen en el anillo de triazina. Esta especie reactiva intermedia se hace reaccionar, a su vez, en una o más etapas con 2 moles de otra amina y luego con otros 2 moles de una amina diferente. DAS, cloruro de cianurilo y aminas obviamente pueden hacerse reaccionar en diferentes secuencias, mientras que todavía producen productos efectivos. En esta síntesis pueden explotarse las reactividades diferentes, bien conocidas, de los tres átomos de cloro del cloruro de cianurilo hacia agentes nucleofílicos tales como aminas.

15 Para producir los abrillantadores ópticos de la fórmula (I) de la invención, es necesario, por lo tanto, introducir en al menos otra etapa de este procedimiento al menos una amina de fórmula (III), preferiblemente al menos 2 moles de una o más aminas de la fórmula (III).

20 Al final de la reacción, la solución cruda del abrillantador óptico correspondiente puede ser desalada, por ejemplo, mediante procedimientos de separación adecuados con membrana y concentrada tal como se describe, por ejemplo, en la publicación EP-A 992 547.

Las temperaturas preferidas se encuentran en un intervalo entre -10°C y 150°C , más preferiblemente entre -10°C y 100°C . Las presiones preferidas de síntesis se encuentran en un intervalo entre 0 y 2 bares.

El procedimiento de fabricación de los abrillantadores ópticos de fórmula I es otro objeto de la invención.

25 Los procedimientos de separación con membrana preferidos son ultrafiltración, diálisis por difusión y electro-diálisis. Sin embargo, el agente de blanqueamiento resultante también puede aislarse como un sólido, por ejemplo, mediante secado directo, salando o adicionando ácido. El sólido formado puede aislarse, por ejemplo, sobre una prensa de filtro y puede purificarse además mediante lavado.

Las soluciones acuosas también pueden prepararse a partir de las soluciones crudas o a partir de soluciones desaladas, concentradas.

30 Las concentraciones de las soluciones de abrillantadores ópticos se caracterizan habitualmente por el parámetro $E_{1\%1\text{cm}}$, el cual corresponde al valor de extinción a la longitud de onda de máxima absorción de una solución que contiene 1% del producto en cuestión, medida con un recorrido óptico de 1 cm. Los valores de $E_{1\%1\text{cm}}$ de las soluciones de los abrillantadores ópticos de la invención se encuentra preferiblemente en un intervalo entre 50 y 200.

35 Las aminas según la invención se preparan habitualmente con la reacción de Michael que se muestra en el esquema 1, pero también pueden usarse otras rutas de síntesis. Los procedimientos para preparar dichas aminas se divulgan en las publicaciones GB 1329565, US 4985591, US 4090967 y US 5025085.

La reacción de Michael se realiza preferiblemente en un disolvente, preferiblemente acuoso, con cantidades estequiométricas de los reactantes o también con un exceso de amina A-NH_2 . La reacción también puede realizarse en ausencia de disolventes, en cuyo caso preferiblemente se usa un exceso de amina A-NH_2 .

40 Los disolventes que se usan de la manera más común para esta reacción son agua, metanol, etanol, otros alcoholes, cetonas, éteres, ésteres e hidrocarburos. Los disolventes pueden usarse a temperatura de reflujo o a temperaturas más bajas.

Las temperaturas de reacción se encuentran preferiblemente en un intervalo entre 0°C y 150°C , más preferiblemente entre 20°C y 100°C .

45 Las presiones de reacción también pueden exceder la presión atmosférica. Sin embargo, usualmente es necesario aplicar presión solamente si se usan amoníaco o aminas volátiles. La reacción puede efectuarse usualmente a presión atmosférica o hasta 5 bares.

50 La proporción molar de amina A-NH_2 al compuesto (met)acrilamida-2-alcanosulfónico o una sal del mismo es preferiblemente de al menos 1:1. Cuando se usa un exceso de amina A-NH_2 , usualmente se elimina al final de la reacción mediante destilación, posiblemente al vacío, o de manera alternativa se deja para generar abrillantadores ópticos con residuos mixtos de amino.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden usarse en la industria de detergentes, papeles y textiles.

Las soluciones acuosas de los compuestos de la fórmula (I) son un objeto de la invención.

Los compuestos de fórmula (I) o las composiciones que los contienen pueden incorporarse a composiciones para blanqueamiento óptico de sustratos de celulosa, papel o cartón, que son otro objeto de la invención.

5 Dichas composiciones para el tratamiento superficial del papel, tal como recubrimiento o prensa de encolado, contienen al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes, y:

10 -al menos un aglutinante sintético o natural, tal como polialcohol vinílico, copolímeros de estireno/butadieno y/o estireno/acrilato, acetato de vinilo, modificado posiblemente mediante introducción de un tercer monómero como acrilonitrilo, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, cloruro de vinilo, ésteres de vinilo o etileno, solos o mezclados juntos; almidón, amilosa, amilopectina, carboximetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa o caseína;

- opcionalmente, un pigmento mineral tal como carbonato de calcio, caolín, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, satén blanco o mezclas de los mismos;

15 -opcionalmente, otros aditivos tales como agentes antiespumantes, tintes, agentes de dispersión, agentes de fijación, sales de metal divalente, agentes de reticulación, agentes secuestrantes y agentes de quelación, lubricantes, correctores de pH, biocidas y preservantes, modificadores de reología y de retención de agua;

-agua.

20 Para obtener una composición particularmente funcional, es ventajoso, si se desea, incorporar una sustancia portadora a las soluciones acuosas, es decir una sustancia cuya adición incrementa aún más la eficiencia de los abrillantadores ópticos y, por lo tanto, produzca un grado aún más grande de blancura. Ejemplos de sustancias portadoras incluyen poliglicoles, polialcoholes vinílicos, almidones naturales y modificados.

Los abrillantadores ópticos de la invención son particularmente efectivos en el tratamiento de papel que contiene sales hidrosolubles de metal alcalinotérreo, como cloruro de calcio y cloruro de magnesio. En particular, son efectivas en el tratamiento superficial del papel usado en impresoras de chorro de tinta (tecnología de ColorLok).

25 Las composiciones de los abrillantadores ópticos de la invención pueden aplicarse a papel en una o más ocasiones usando un procedimiento adecuado tal como una cuchilla de metal, un rodillo de nivelación, cepillo, cuchillo de aire, cuchillo o recubrimiento por compresión, etc.

El recubrimiento puede inmovilizarse y secarse a continuación, primero con aire caliente y/o radiación IR y/o con cilindros de secado calentados con vapor y, a continuación, con calandrado caliente.

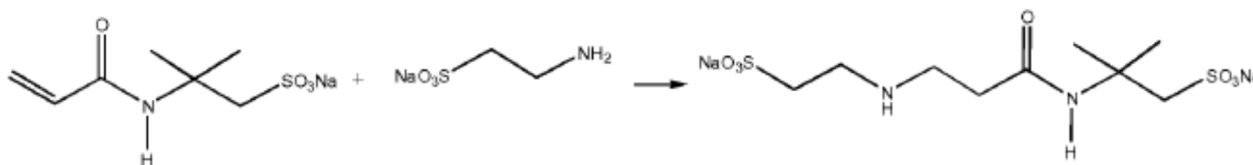
30 En un aspecto de la misma, la invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para blanqueo fluorescente de un sustrato de celulosa, papel o cartón que comprende poner la superficie de dicho sustrato en contacto con una composición tal como se ha definido anteriormente, la cual contiene un compuesto de fórmula (I).

Ejemplos

35 Las concentraciones de las soluciones de abrillantador óptico se caracterizan generalmente por el parámetro $E^{1\%}_{1cm}$, el cual corresponde al valor de extinción a la longitud de onda de absorción máxima de una solución que contiene 1% del producto en cuestión, medida con un recorrido óptico de 1 cm.

Preparación de compuestos amino de fórmula (III)

EJEMPLO 1: AMPS-TAURINA (ácido 2-amino-etanosulfónico)



40 29.8 g de NaOH de 30% y 25 g de agua desmineralizada se adicionaron a un matraz mantenido a temperatura ambiente.

28 g de taurina se adicionaron durante 30 minutos.

El matraz se calentó a 45-50°C, y 107 g de solución de AMPS, neutralizado con NaOH (48% en agua en forma de sal sódica) fue agregado gota a gota al mismo durante 2 h.

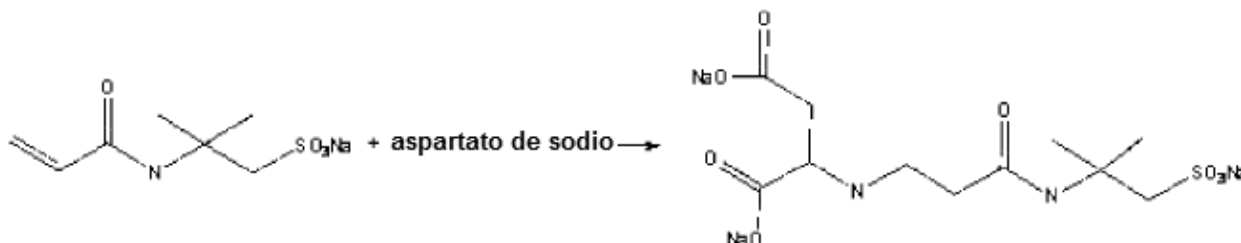
La temperatura fue mantenida a 50 °C durante 8 h.

La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

Se secó una alícuota de dicha solución para obtener un sólido y se llevó a cabo un análisis de IR.

Los análisis de RMN e IR confirmaron que el compuesto de adición de taurina era idéntico a la sal sódica de AMPS.

EJEMPLO 2: AMPS-ÁCIDO ASPÁRTICO (ácido 2-amino-1,4-butanodioico)



5

174.4 g de NaOH de 30% fueron adicionados a un matraz mantenido a temperatura ambiente y se adicionaron 87.06 g de ácido aspártico durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura por debajo de 30°C.

El matraz fue calentado a 70°C, y se agregaron gota a gota 312 g de sal sódica de AMPS (concentración de 48 %) al mismo durante 2 h.

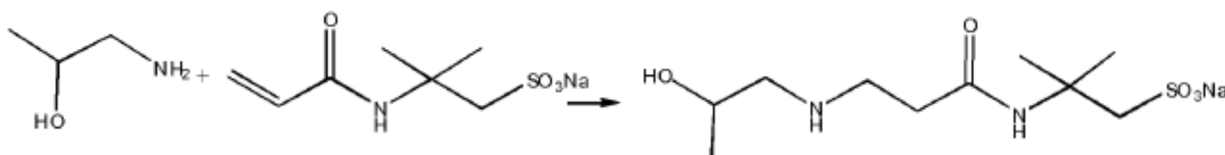
10 La temperatura fue mantenida a 70°C durante 5 h.

La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

Se secó una alícuota de dicha solución para obtener un sólido, y se llevó a cabo un análisis de IR.

Los análisis de RMN e IR confirmaron que el compuesto de adición de aspartato de sodio era idéntico a la sal sódica de AMPS.

15 EJEMPLO 3: AMPS-ISOPROPANOLAMINA



16.35 g de isopropanolamina se cargaron a un matraz mantenido a 50°C.

104 g de AMPS-sodio (48%) fue agregado gota a gota al mismo durante 2 h.

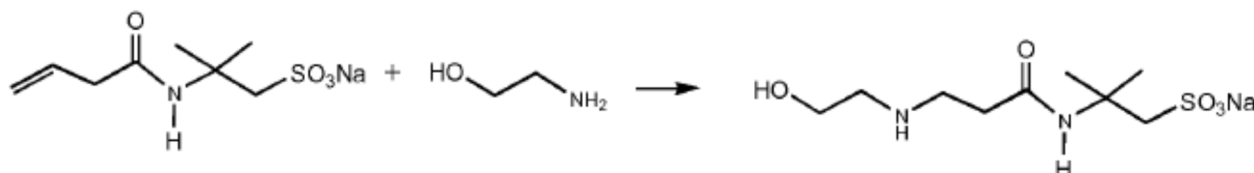
La temperatura fue mantenida a 50°C durante 5 h.

20 La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

Se secó una alícuota de dicha solución para obtener un sólido, y se llevó a cabo un análisis de IR.

Los análisis de RMN e IR confirmaron que el compuesto de adición de monoisopropanolamina era idéntico a la sal sódica de AMPS.

EJEMPLO: 4 AMPS-MEA



25

133.36 g de monoetanolamina (valor de ensayo 80%) se adicionaron a un matraz mantenido a 45°C.

137 g de AMPS sódico (concentración 50%) fue agregado gota a gota al mismo durante 2 h, y la temperatura fue mantenida a 50°C durante 2 h.

El agua y el exceso de monoetanolamina fueron retirados mediante destilación logrando 4 mm de Hg y 117°C.

Se adicionaron 120 g de agua.

Fue obtenida una solución con 41% del producto.

La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

- 5 El análisis de RMN confirmó que el compuesto de adición de monoetanolamina era idéntico a la sal sódica de AMPS.

EJEMPLO 5: AMPS-2-etilhexilamina

57.5 g de 2-etilhexilamina (valor de ensayo 98%) se adicionaron a un matraz mantenido a 50°C.

208 g de AMPS sódico (concentración 48%) fue agregado gota a gota al mismo durante 2 h, y la temperatura fue mantenida a 50°C durante 8 h.

- 10 La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

El análisis de RMN confirmó que el compuesto de adición de 2-etilhexilamina era idéntico a una sal sódica de AMPS.

EJEMPLO 6: AMPS-anilina

20.3 g de anilina se adicionaron a un matraz mantenido a 100°C.

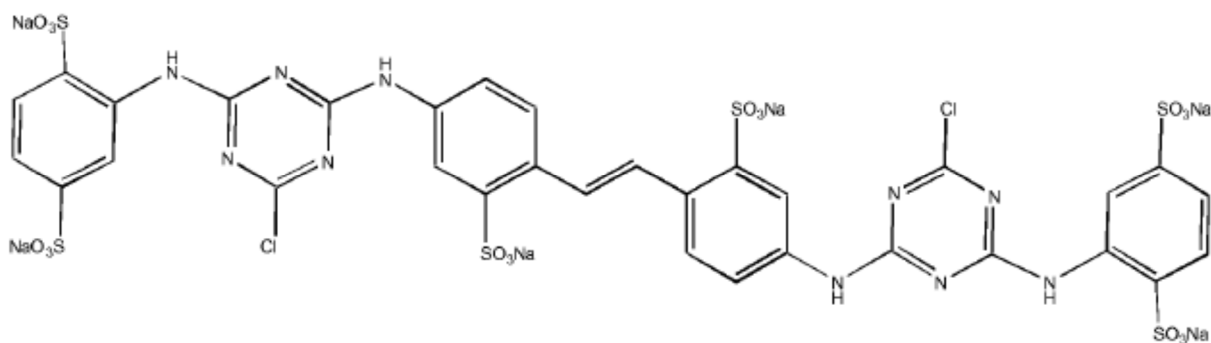
- 15 110.2 g de AMPS sodio (concentración 45%) fue agregado gota a gota al mismo durante 2 h, la temperatura fue mantenida a 100°C durante 18 h, y el pH fue mantenido > 11 con NaOH.

La solución fue caracterizada mediante análisis de RMN.

El análisis de RMN confirmó que el compuesto de adición de anilina era idéntico a la sal sódica de AMPS.

Preparación de intermedios de dicloro para síntesis de los nuevos abrillantadores ópticos

EJEMPLO 7



- 20 60 g de cloruro de cianurilo fueron dispersados en 350 g de agua mantenida entre 0 y 20°C.

288.4 g de una solución al 28.8% de 2-5 anilina disulfonato de sodio fueron agregados gota a gota a dicha dispersión durante 30-90 minutos.

Durante el goteo, se mantuvo el pH entre 2 y 4 usando una solución de Na₂CO₃.

- 25 Después de agregar gota a gota, la solución fue mantenida entre 10 y 20°C durante aproximadamente 4 h.

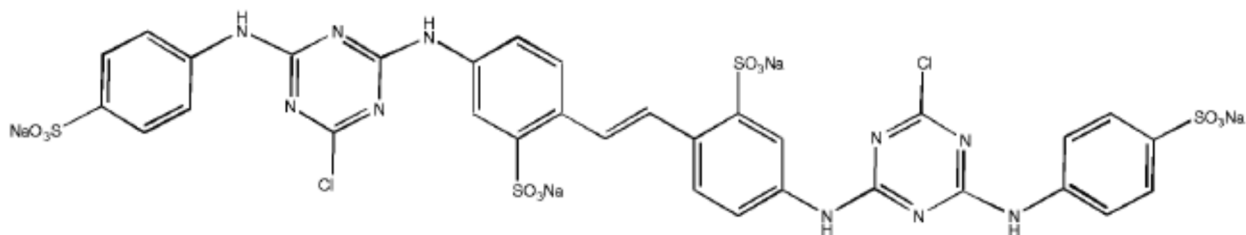
Esta solución fue agregada gota a gota, durante 1-2 h, a un matraz que contenía 57.84 g de DAS, 166 g de agua y 16.66 g de carbonato.

Durante el goteo, el pH se mantuvo entre 6 y 8 con una solución de Na₂CO₃.

La temperatura fue mantenida a 20°C durante aproximadamente 1 h.

- 30 La solución fue calentada durante 1 h a 40-60°C, y mantenida durante aproximadamente 1-2 h, para obtener el producto 7 en forma de una solución acuosa.

EJEMPLO 8



60 g de cloruro de cianurilo fueron dispersados en 333 g de agua mantenida entre 0 y 20°C.

320.6 gm de una solución al 17.4 % (como ácido) de sulfanilato de sodio fueron agregados gota a gota a dicha dispersión durante 30-90 minutos.

5 Durante la adición gota a gota, el pH se mantuvo entre 2 y 4 usando una solución de Na₂CO₃.

Después de la adición gota a gota, la solución fue mantenida entre 10 y 20 °C durante aproximadamente 4 h.

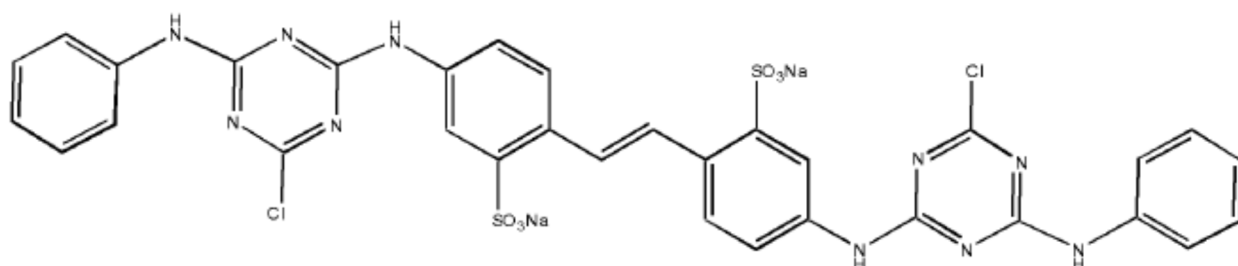
Dicha solución fue agregada gota a gota, durante 1-2 h, a un matraz que contenía 59.23 g de DAS, 250 g de agua y 16.66 g de carbonato.

Durante la adición gota a gota, el pH fue mantenido entre 6 y 8 con una solución de Na₂CO₃.

10 La temperatura fue mantenida a 20°C durante aproximadamente 1 h.

La solución fue calentada durante 1 h a 40-60°C, y mantenida durante aproximadamente 1-2 h, para obtener el producto 8 en forma de una solución acuosa.

EJEMPLO 9



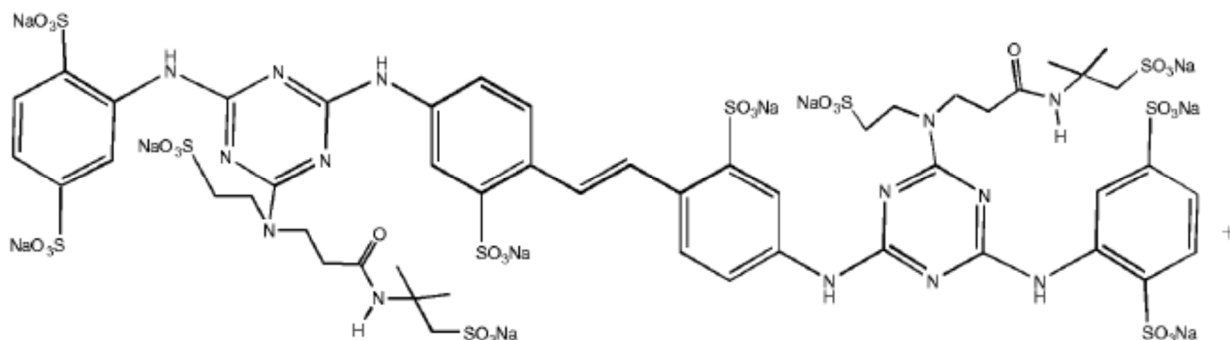
15 Se hicieron reaccionar 59.4 g de cloruro de cianurilo con 59.7 g de DAS entre -10°C y +10°C en una solución al 35% de acetona acuosa, en presencia de bicarbonato de sodio.

Al final de la reacción, la dispersión obtenida se hizo reaccionar con 27.12 g de anilina a temperaturas en un intervalo entre 20 y 40°C, y el pH fue controlado adicionando toda acuosa entre 4 y 8?? Durante aproximadamente 30 minutos.

El producto 9 fue obtenido en forma de una dispersión o suspensión en agua/ solución de acetona.

20 Preparación de abrillantadores ópticos de fórmula (I)

EJEMPLO 10



Se adicionaron 429 g de solución acuosa que contenía 0.3822 moles del producto de adición de AMPSNa-aurinaNa descrito en el ejemplo 1 a 1000 g de la solución acuosa del ejemplo 7, que contenía 0.1563 moles de intermediario 7.

La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

- 5 Se descargaron 1550 g de solución que contenía el abrillantador óptico con un valor $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 60.

La solución fue clarificada mediante filtración y concentrada mediante ósmosis.

Se obtuvieron 1320 g de solución acuosa de abrillantador óptico 10 con un coeficiente de extinción E_{11} de 68.

Parte de la solución fue acidificada a pH 1 con HCl.

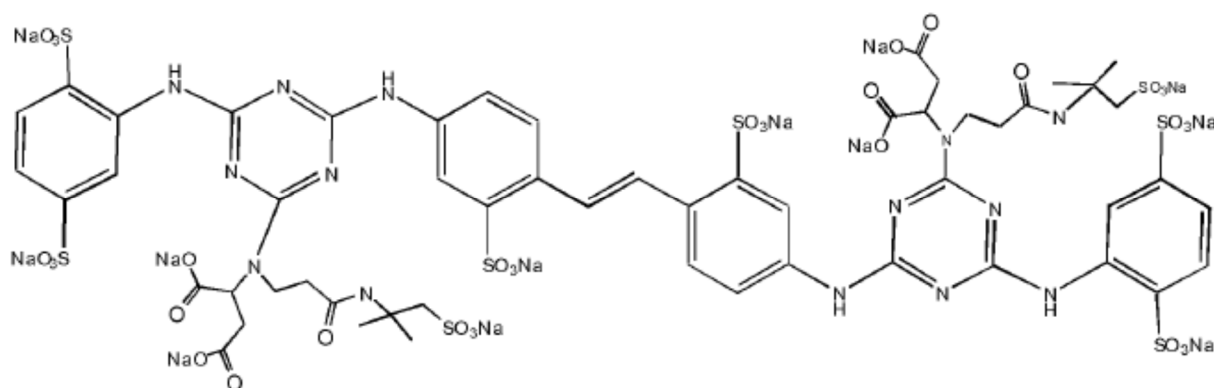
La dispersión resultante de producto ácido sólido fue filtrada y secada.

- 10 El polvo resultante correspondió a la forma ácida del abrillantador óptico.

El polvo de la forma ácida fue dispersado nuevamente en agua y neutralizado con diferentes bases, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y dimetilaminoetanol, reconstituyendo las soluciones de las sales respectivas.

Dichas bases acuosas ambiente se usaron en mezclas para neutralizar la forma ácida obteniendo de esta manera soluciones acuosas de sales mixtas de abrillantador óptico.

- 15 EJEMPLO 11



Se adicionaron 412 g de solución acuosa que contenía 0.43 moles del producto de adición de AMPSNa-aspartato de sodio que se describe en el ejemplo 2 a 1000 g de la solución acuosa del ejemplo 7, que contenía 0.1563 moles de intermediario 7.

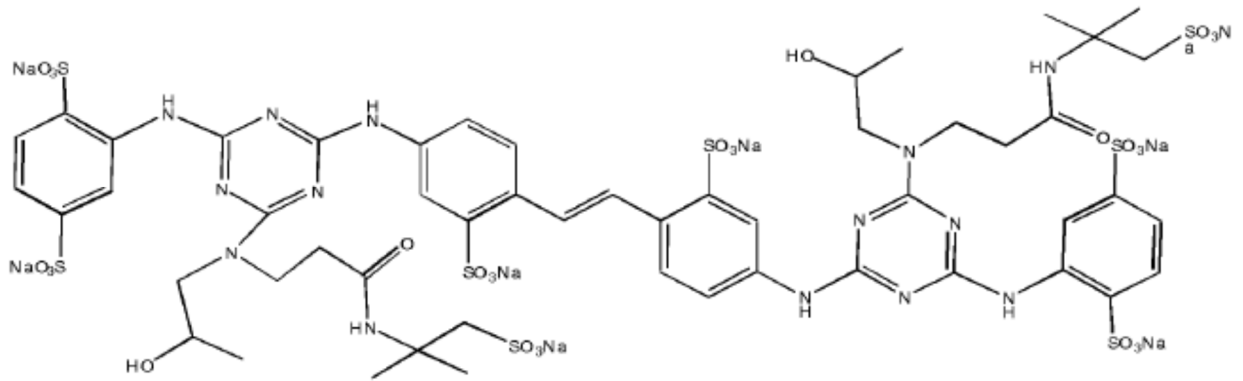
- 20 La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Se obtuvo una solución acuosa que contenía abrillantador óptico 11.

La solución fue clarificada mediante filtración, y se ajustó el coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ a 68 mediante ósmosis.

EJEMPLO 12



Se agregaron 255 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 3 a 1000 g de la solución acuosa del ejemplo 7, que contenía 0.1563 moles de intermediario 7.

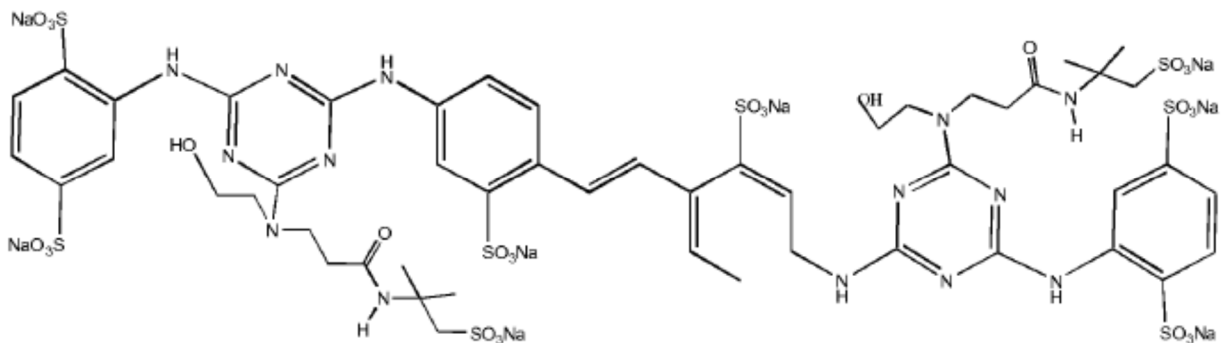
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

- 5 El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Se obtuvo una solución acuosa que contenía abrillantador óptico 12.

La solución fue clarificada mediante filtración, y el coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ fue ajustado a 68 mediante ósmosis.

EJEMPLO 13



- 10 Se adicionaron 197 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 4 a 1000 g de la solución acuosa del ejemplo 7, que contenía 0.1563 moles de intermediario 7.

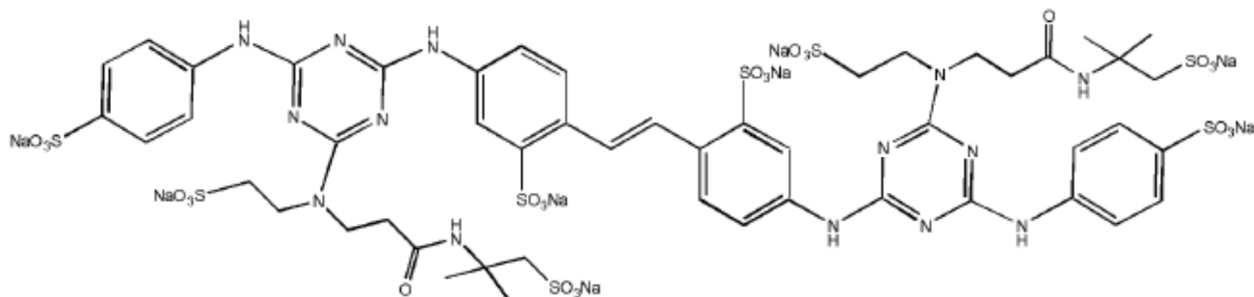
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Se obtuvo solución acuosa que contenía abrillantador óptico 13.

- 15 La solución fue clarificada mediante filtración, y fue ajustado el coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ a 68 mediante ósmosis.

EJEMPLO 14



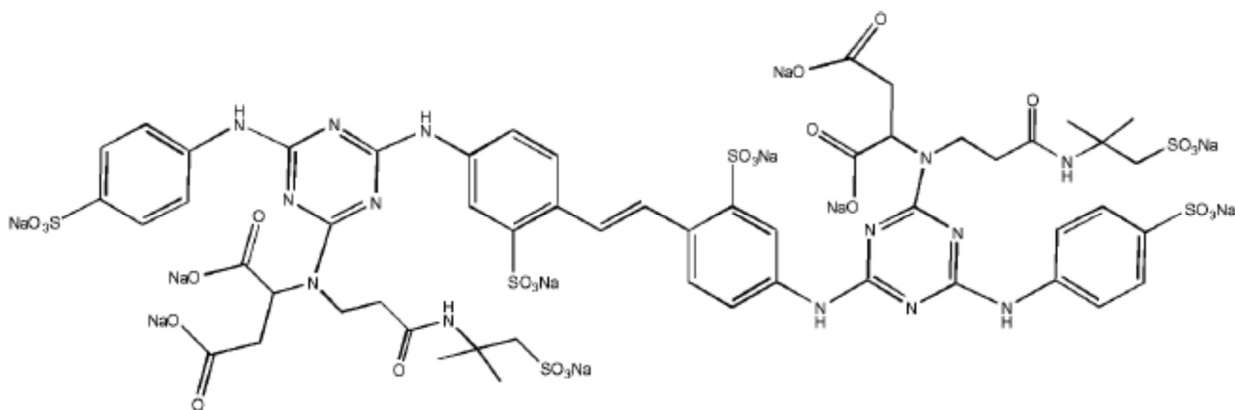
Se agregaron 429 g de solución acuosa que contenía 0.3822 moles de producto de adición de AMPSNa-aurina Na descrito en el ejemplo 1 a 950 g de la solución acuosa del ejemplo 8, que contenía 0.1563 moles de intermediario 8.

La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

- 5 El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

La solución fue clarificada mediante filtración y concentrada por ósmosis. Se obtuvo una solución acuosa de abrillantador óptico 14 con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 114.

EJEMPLO 15



- 10 Se agregaron 412 g de solución acuosa que contenía 0.43 moles del producto de adición de AMPSNa-aspartato de sodio descrito en el ejemplo 2 a 950 g de la solución acuosa del ejemplo 8, que contenía 0.1563 moles de intermediario 8.

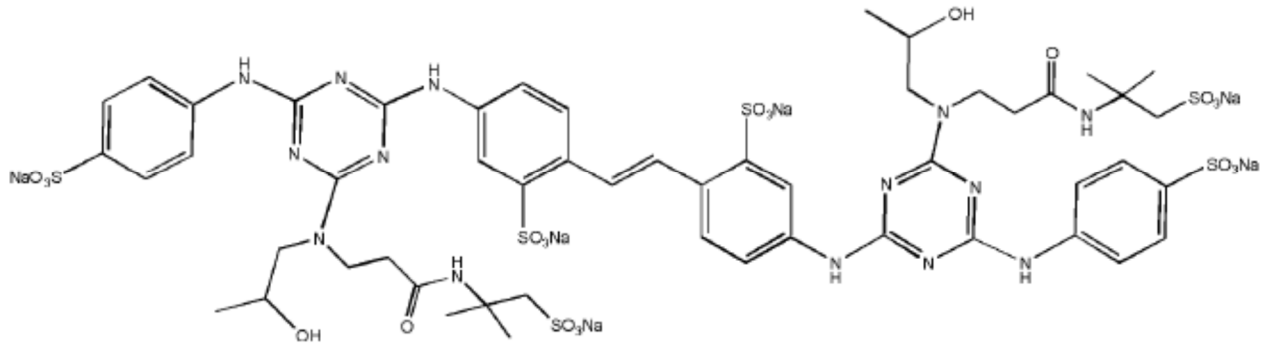
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

- 15 Se obtuvo solución acuosa que contenía abrillantador óptico 15.

La solución fue clarificada mediante filtración, y fue ajustado el coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ a 114 mediante ósmosis.

EJEMPLO 16



Se agregaron 255 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 3 a 950 g de la solución acuosa del ejemplo 8, que contenía 0.1563 moles de intermediario 8.

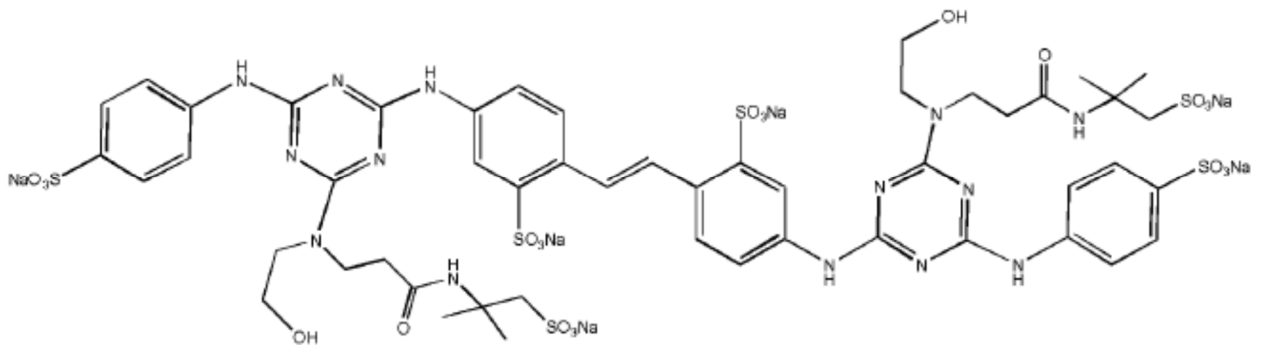
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

5 El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Se obtuvo una solución acuosa que contenía abrillantador óptico 16.

La solución fue clarificada mediante filtración, y fue ajustado el coeficiente de extinción $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a 114 mediante ósmosis.

EJEMPLO 17



10 Se agregaron 197 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 4 a 950 g de la solución acuosa del ejemplo 8, que contenía 0.1563 moles de intermediario 8.

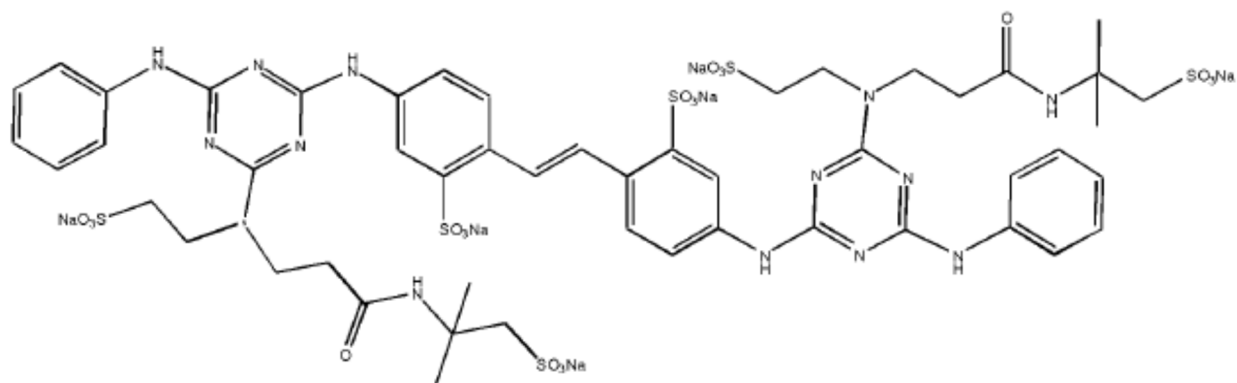
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y mantenida a esta temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Fue obtenida una solución acuosa que contenía abrillantador óptico 17.

15 La solución fue clarificada mediante filtración, y fue ajustado el coeficiente de extinción $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a 114 mediante ósmosis.

EJEMPLO 18



Se agregaron 429 g de solución acuosa que contenía 0.3822 moles del producto de adición AMPSNa-aurinaNa descrito en el ejemplo a 900 g de la dispersión del ejemplo 9, que contenía 0.1563 moles de intermediario 9.

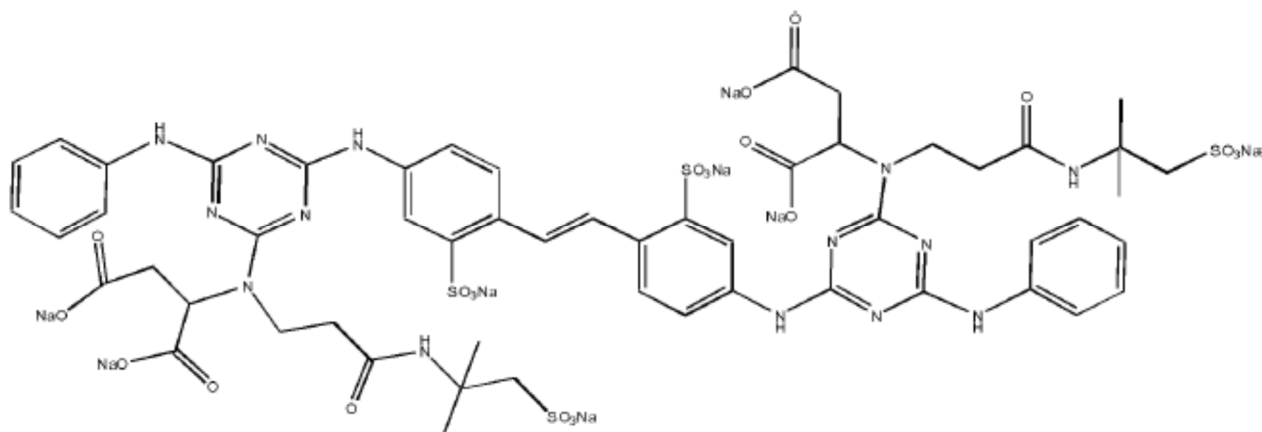
La mezcla fue calentada a 90-100°C, eliminando la acetona mediante destilación.

5 El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

La suspensión o dispersión resultante fue filtrada y fue lavado el panel con una solución acuosa al 10% de NaCl.

El precipitado fue secado y fue obtenido un sólido correspondiente al 18.

EJEMPLO 19



10 Se agregaron 412 g de solución acuosa que contenía 0.43 moles del producto de adición de AMPSNa-aspartato de sodio descrito en el ejemplo 2 a 900 g de la dispersión del ejemplo 9, que contenía 0.1563 moles de intermediario 9.

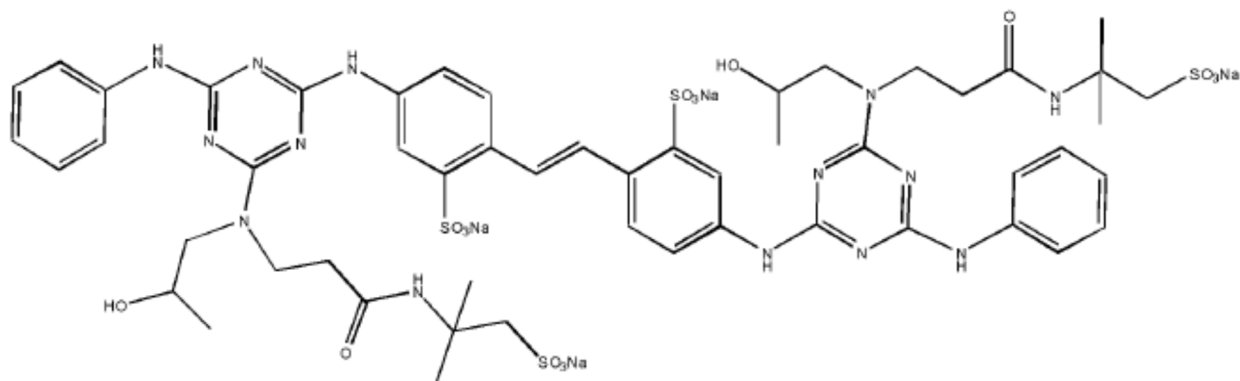
La mezcla fue calentada a 90-100°C, y la acetona fue eliminada mediante destilación.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

La suspensión o dispersión resultante fue filtrada y fue lavado el panel con una solución acuosa al 10% de NaCl.

15 El precipitado fue secado y fue obtenido un sólido correspondiente al abrillantador óptico 19.

EJEMPLO 20



Se agregaron 255 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 3 a 900 g de la dispersión del ejemplo 9, que contenía 0.1563 moles de intermediario 9.

La mezcla fue calentada a 90-100°C, y la acetona fue eliminada mediante destilación.

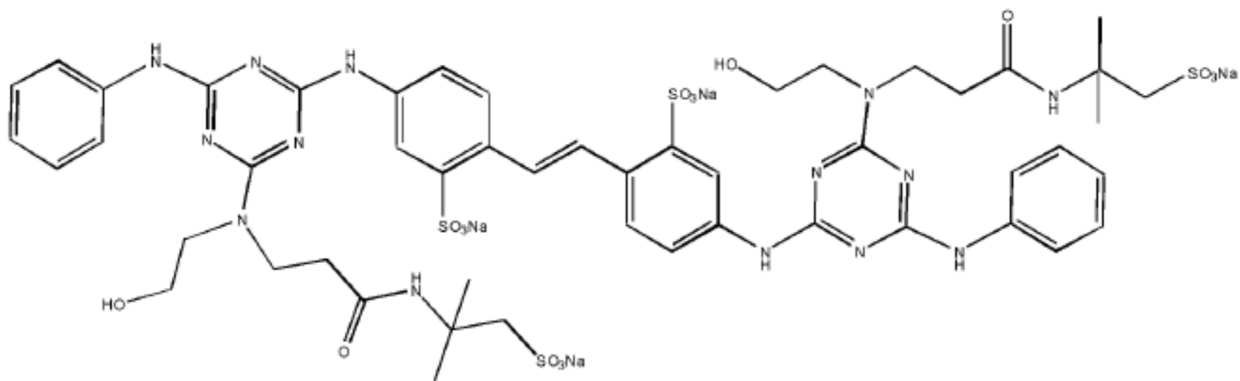
- 5 El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Se agregó una cantidad suficiente de cloruro de sodio a la solución para formar 2 fases y se recuperó la fase orgánica.

La fase orgánica fue ajustada al valor de ensayo usando una solución 4:1 p/p de agua y urea.

Se obtuvo una solución de agua/urea que contenía abrillantador óptico 20 con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 120.

10 EJEMPLO 21



Se adicionaron 197 g de solución acuosa del producto de adición descrito en el ejemplo 4 a 900 g de la dispersión del ejemplo 9, que contenía 0.1563 moles de intermediario 9.

- 15 La mezcla fue calentada a 90-100°C, eliminando la acetona mediante destilación y fue mantenida a esa temperatura durante 2 h.

El pH se mantuvo entre 8 y 10 con carbonato de sodio.

Fue adicionada una cantidad suficiente de cloruro de sodio a la solución para formar 2 fases y fue recuperada la fase orgánica.

La fase orgánica fue ajustada al valor de ensayo usando una solución 4:1 p/p de agua y urea.

- 20 Se obtuvo solución de agua/urea y abrillantador óptico 21 con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 120.

EJEMPLO 22

Procediendo de manera similar al procedimiento descrito en el ejemplo 10 y usando 0.3822 moles del compuesto de fórmula (III) del ejemplo 5, en lugar del compuesto del ejemplo 1, se obtuvo el abrillantador óptico 22.

EJEMPLO 23

Procediendo de manera similar al procedimiento descrito en el ejemplo 10 y usando 0.3822 moles del compuesto de fórmula (III) del ejemplo 6, en lugar del compuesto del ejemplo 1, se obtuvo el abrillantador óptico 23.

Ejemplos de aplicación para evaluación de los nuevos abrillantadores ópticos.

- 5 Para las comparaciones de aplicación fueron usados abrillantadores ópticos comerciales que se encuentran entre los mejores en el mercado para las aplicaciones indicadas.

En particular fueron usados los siguientes:

Optiblanc XL (3V Sigma Spa) – abrillantador óptico de hexasulfonato de estilbena - con coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 68

- 10 Leucofor SAC (Clariant) - abrillantador óptico de hexasulfonato de estilbena - con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 70 - específicamente diluido con agua a un $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 68 para los ejemplos.

Optiblanc SLK (3V Sigma SpA) - abrillantador óptico de tetrasulfonato de estilbena - con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 114

- 15 Blankofofor NC (Blankofofor GmbH) - abrillantador óptico de estilbena - con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 125 - específicamente diluido con agua a un $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 114 para los ejemplos.

Optiblanc AFW/S (3V Sigma SpA) - abrillantador óptico de tetrasulfonato de estilbena - con un coeficiente de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ de 81

Todas las comparaciones de aplicación de los ejemplos fueron realizadas con los mismos valores de extinción $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ que las formulaciones.

- 20 EJEMPLO 24: (plicación de recubrimiento de papel - ejemplo 10 vs. XL)

Una composición de recubrimiento de papel que tiene la siguiente formulación:

Carbonato de calcio	Hydrocarb 90 AV (Omya)	80 partes
Caolín	Capim DG suspensión (Imerys)	20 partes
Aglutinante sintético	Litex P7110 (Látex polimérico)	12 partes
Carboximetilcelulosa	Finnfix 10 (CPKelco)	0.6 partes
NaOH (10% sol.)	hasta pH = 9	
Agua desmineralizada	hasta residuo seco final = 65.0	

- 25 fue dividida en 7 partes; una parte se dejó sin cambiar, sin abrillantador óptico, mientras que 0.85%, 1.65% y 2.50% en peso del abrillantador óptico Optiblanc XL y el abrillantador óptico del ejemplo 10 fueron adicionados respectivamente a las otras.

Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con un aplicador automático Sheen 1133N equipado con una barra de alambre 1140/32/10.

Al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante 1 hora.

- 30 La tabla 1 a continuación muestra las propiedades ópticas detectadas mediante un reflectómetro ELREFO LWE450-X.

Tabla 1

Muestra	Dosis %	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
Optiblanc XL	0.00	87.6	78.13	96.54	0.18	2.95
	0.85	92.7	93.64	96.84	0.95	-0.31
	1.65	96.0	102.74	97.15	1.29	-2.24

ES 2 713 678 T3

Muestra	Dosis %	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
	2.50	97.9	106.58	97.34	1.19	-3.00
Ejemplo 10	0.00	87.6	78.13	96.54	0.18	2.95
	0.85	93.7	97.33	96.97	1.17	-1.11
	1.65	97.2	106.62	97.16	1.53	-3.10
	2.50	98.2	107.94	97.34	1.25	-3.31

La figura 1 anexada ilustra gráficamente los valores de blancura D65/10° CIE.

5 El rendimiento de aplicación de los diversos agentes abrillantadores es cuantificable mediante el incremento en la blancura del papel después de la aplicación de la composición; el abrillantador óptico del ejemplo 10 proporcionó claramente un mejor rendimiento de aplicación, siendo igual la dosis.

EJEMPLO 25: (aplicación en prensa de encolado - ejemplo 10 vs. XL)

10 Una solución para tratamiento superficial de papel en una prensa de encolado, que consiste en una pasta de almidón de maíz Cargill C*Film 07311 con un residuo seco final de 7.0%, se dividió en 7 partes; se dejó una porción tal como es (es decir, sin cambiar para referencia, con la dosis de abrillantador óptico = 0), mientras que las otras porciones fueron mezcladas respectivamente con:

20.85, 40.82 o 59.96 gramos / litro de Optiblanc XL y el abrillantador óptico del ejemplo 10.

Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio; al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante una hora.

15 Los valores de blancura encontrados en las muestras de laboratorio se exponen en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Muestra	Dosis	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
	(g/l)					
Optiblanc XL	0.00	94.9	102.08	96.85	1.65	-2.24
	20.85	105.0	127.82	97.82	2.95	-7.60
	40.82	107.4	132.38	98.07	2.96	-8.52
	59.96	108.2	132.67	98.16	2.79	-8.54
Ejemplo 10	0.00	94.9	102.08	96.85	1.65	-2.24
	20.85	105.2	128.30	97.80	3.09	-7.72
	40.82	107.4	134.01	97.95	3.29	-8.96
	59.96	108.7	136.45	98.10	3.28	-9.45

La figura 2 anexada ilustra gráficamente los valores de blancura D65/10° CIE.

20 Una vez más, el abrillantador óptico del ejemplo 10 proporcionó claramente un mejor rendimiento de aplicación, siendo la dosis igual.

EJEMPLO 26: (aplicación en Color Lok - ejemplo 10 v. XL)

Se adicionaron 22 gramos/litro de cloruro de calcio a una solución para tratamiento superficial de papel en una prensa de encolado, que consistía en una pasta de almidón de maíz Cargill C*Film 07311 con residuo seco final de 6.5%, y la mezcla resultante fue dividida en 7 partes;

una porción se dejó tal como es (es decir, sin cambiar para referencia, con la dosis de abrillantador óptico = 0), mientras que las otras porciones fueron mezcladas respectivamente con:

10.43, 20.66 o 30.71 gramos/litro de Optiblanc XL y el abrillantador óptico del ejemplo 10.

- 5 Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio; al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante una hora.

Los valores de blancura encontrados en las muestras de laboratorio se exponen en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Muestra	Dosis (g/l)	Brillo D65	Blancura D65 CIE	L*	a*	b*
Optiblanc XL	0.00	96.3	103.25	97.41	1.62	-2.21
	10.43	102.7	121.11	97.80	2.60	-6.07
	20.66	105.2	127.00	98.05	2.73	-7.30
	30.71	105.9	127.93	98.10	2.64	-7.48
Ejemplo 10	0.00	96.3	103.25	97.41	1.62	-2.21
	10.43	102.9	121.67	97.85	2.64	-6.17
	20.66	105.4	127.44	98.06	2.84	-7.39
	30.71	106.3	130.10	98.10	2.91	-7.98

- 10 La figura 3 anexada ilustra gráficamente los valores de blancura D65/10° CIE.

El abrillantador óptico del ejemplo 10 proporcionó una vez más claramente un mejor rendimiento de aplicación, siendo la dosis igual, en presencia de cloruro de calcio.

EJEMPLO 27: (aplicación en Color Lok - ejemplos 11, 12 y 13 vs. XL y SAC)

Una composición de recubrimiento de papel que tenía la siguiente formulación:

Carbonato de calcio	Hydrocarb 90 AV (Omya)	85 partes
Caolín	Capim DG suspensión (Imerys)	15 partes
Aglutinante sintético	Litex P7110 (Látex polimérico)	10 partes
Almidón	C*Icoat 07520 (Cargill)	2 partes
Carboximetilcelulosa	Finnfix 10 (CPKelco)	0.3 partes
NaOH (10% sol.)	hasta pH = 9	
Agua desmineralizada	hasta residuo seco final = 60.0	

- 15 Fue dividida en 6 partes; una fue dejada sin cambiar, sin abrillantador óptico, mientras que 2.50 % en peso respectivamente de los abrillantadores ópticos Optiblanc XL y Leucofor SAC y aquellos de los ejemplos 11, 12 y 13 fueron agregados a las otras.

- 20 Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio. Al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante 1 hora.

La tabla 4 a continuación muestra las propiedades ópticas detectadas mediante un reflectómetro ELREFO LWE450-X.

Tabla 4

ES 2 713 678 T3

Muestra	FWA% dosis	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
recubrimiento sólo	0.00	88.8	81.40	96.66	0.31	2.28
Optiblanc XL	2.50	97.0	104.25	97.46	1.25	-2.41
Leucophor SAC	2.50	96.8	103.59	97.44	1.20	-2.27
Ejemplo 11	2.50	98.9	108.63	97.55	1.36	-3.3
Ejemplo 12	2.50	98.2	106.51	97.61	1.18	-2.84
Ejemplo 13	2.50	97.7	106.57	97.42	1.42	-2.96

Los abrillantadores ópticos de los ejemplos 11, 12 y 13 proporcionaron claramente un mejor rendimiento de aplicación que las comparaciones, siendo la dosis igual.

EJEMPLO 28: (aplicación en prensa de encolado- ejemplos 11, 12 vs. XL)

- 5 Se dividió en 4 partes una solución para tratamiento superficial de papel en una prensa de encolado, preparada según la formulación descrita en el ejemplo 25;

Una porción se dejó tal como es (es decir sin cambiar para referencia, con la dosis de abrillantador óptico = 0), mientras que las otras porciones fueron mezcladas respectivamente con 59.96 gramos/litro de los siguientes abrillantadores ópticos: Optiblanc XL, ejemplos 11 y 12.

- 10 Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio; al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante una hora.

Los valores de blancura encontrados en las muestras de laboratorio se exponen en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

Muestra	Dosis de abrillantador óptico (g/l)	Brillo D65	Blancura D65 CIE	L*	a*	b*
almidón sólo	0.00	94.9	102.08	96.85	1.65	-2.24
Optiblanc XL	59.96	108.2	132.67	98.16	2.79	-8.54
Ejemplo 11	59.96	108.5	135.01	98.15	3.18	-9.09
Ejemplo 12	59.96	108.6	134.09	98.20	2.95	-8.85

- 15 EJEMPLO 29: (ensayo de aplicación de recubrimiento, ejemplos 14 y 16 vs. SLK)
- Se dividió en 10 partes una composición de recubrimiento de papel que tenía la formulación descrita en el ejemplo 24; una fue dejada sin cambiar, sin abrillantador óptico, mientras que 0.40%, 0.80% y 1.20% en peso de los abrillantadores ópticos Optiblanc XLK y aquellos de los ejemplos 14 y 16 respectivamente fueron agregados a las otras.

- 20 Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con un aplicador automático Sheen 1133N equipado con una barra de alambre 1140/32/10.

Al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante 1 hora.

La tabla 6 a continuación muestra las propiedades ópticas detectadas por un reflectómetro ELREFO LWE450-X.

Tabla 6

Muestra de FWA	Dosis FWA %	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
Optiblanc SLK	0.00	87.6	78.13	96.54	0.18	2.95
	0.40	92.6	93.32	96.95	0.91	-0.22

Muestra de FWA	Dosis FWA %	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
	0.80	95.2	99.69	97.18	1.02	-1.53
	1.20	96.1	101.07	97.33	0.85	-1.76
Ejemplo 14	0.00	87.6	78.13	96.54	0.18	2.95
	0.40	93.6	96.79	97.06	1.04	-0.94
	0.80	96.3	103.49	97.27	1.19	-2.34
	1.20	96.8	103.54	97.42	0.70	-2.27
Ejemplo 16	0.00	87.6	78.13	96.54	0.18	2.95
	0.40	93.2	95.50	96.99	1.03	-0.69
	0.80	96.1	103.94	97.22	1.34	-2.47
	1.20	97.0	104.98	97.36	1.08	-2.63

La figura 4 anexada ilustra gráficamente los valores de blancura D65/10° CIE.

EJEMPLO 30: ensayo de aplicación de recubrimiento, ejemplos 14 vs. Blankofor NC)

Una composición de recubrimiento de papel que tenía la siguiente formulación:

Carbonato de calcio	Hydrocarb 90 AV (Omya)	100 partes
Aglutinante sintético	Styronal D517 (BASF)	9 partes
Polialcohol vinílico	Mowiol 4-98 (Kuraray Europe)	0.6 partes
Carboximetilcelulosa	Finnfix 30 (CPKelco)	0.2 partes
NaOH (10% sol.)	hasta pH = 9	
Agua desmineralizada	hasta residuo seco final = 65.0	

5

Fue dividida en 9 partes; una fue dejada sin cambiar, sin abrillantador óptico, mientras que 0.30%, 0.60%, 0.90% y 1.20% en peso de los abrillantadores ópticos Blankofor NC y de aquel del ejemplo 14 fueron agregados respectivamente a las otras.

10

Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio.

Al final de la aplicación los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante 1 hora.

La tabla 7 a continuación muestra las propiedades ópticas detectadas por un reflectómetro ELREFO LWE450-X.

Tabla 7

Muestra	% de dosis	Brillo D65 R457+	Blancura D65 CIE	L*	a*	b*
Blancophor NC	0.00	92.4	90.37	97.35	0.72	0.66
	0.30	95.5	99.26	97.60	1.18	-1.20
	0.60	97.4	104.44	97.76	1.38	-2.29
	0.90	98.5	107.19	97.86	1.43	-2.86
	1.20	99.0	108.30	97.94	1.39	-3.07
Ejemplo 14	0.00	92.4	90.37	97.35	0.72	0.66

ES 2 713 678 T3

	0.30	96.0	101.34	97.65	1.34	-1.65
	0.60	98.2	106.87	97.80	1.57	-2.82
	0.90	99.2	109.03	97.92	1.51	-3.25
	1.20	99.7	110.12	98.04	1.33	-3.43

El abrillantador óptico del ejemplo 14 proporcionó claramente un mejor rendimiento de aplicación, siendo la dosis igual.

EJEMPLO 31: (ensayo de aplicación en prensa de encolado; ejemplos 14 y 16 vs. AFW/S)

5 Se dividió en 10 partes una solución para tratamiento superficial de papel en una prensa de encolado, que consistía en una pasta de almidón de maíz C*Film 07319 con residuo seco final de 10.0%;

una porción se dejó tal como es (es decir sin cambiar para referencia, con la dosis de abrillantador óptico = 0), mientras que las otras porciones fueron mezcladas respectivamente con:

6.53, 12.95 o 19.25 gramos/litro de Optiblanc AFW/S y los abrillantadores ópticos del ejemplo 14 y ejemplo 16, específicamente diluidos con agua para obtener el mismo coeficiente de extinción $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ de 81.

10 Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con una cuchilla de racla de laboratorio; al final de la aplicación, los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante una hora.

El grado de blancura observado en las muestras de laboratorio se reporta en la tabla 8 más adelante, mientras que la figura 5 anexada ilustra gráficamente los valores de blancura D65/10° CIE:

15

Tabla 8

Muestra de FWA	Dosis (g/l)	Brillo D65	Blancura D65 CIE	L*	a*	b*
Optiblanc AFW/S	0.00	96.2	103.07	97.43	1.64	-2.16
	6.53	100.9	115.96	97.73	2.33	-4.93
	12.95	103.1	120.24	98.12	2.00	-5.70
	19.25	103.6	119.99	98.18	1.49	-5.61
Ejemplo 14	0.00	96.2	103.07	97.43	1.64	-2.16
	6.53	101.0	117.53	97.73	2.44	-5.29
	12.95	103.6	123.32	97.93	2.65	-6.51
	19.25	104.4	125.07	97.97	2.66	-6.8
Ejemplo 16	0.00	96.2	103.27	97.36	1.61	-2.24
	6.53	101.3	117.35	97.72	2.21	-5.24
	12.95	103.5	122.59	98.07	2.20	-6.27
	19.25	104.2	123.24	98.15	1.97	-6.37

EJEMPLO 32: (ensayo de aplicación de recubrimiento, ejemplos 20 y 21)

20 Una composición de recubrimiento de papel que tiene la formulación descrita en el ejemplo 24 fue dividida en 3 partes; una fue dejada sin cambiar, sin abrillantador óptico, mientras que 1.20 % en peso respectivamente de los abrillantadores ópticos de los ejemplos 20 y 21 fue adicionado a las otras.

Después de agitar durante 5 minutos, cada muestra fue aplicada a papel de respaldo "Fabriano 2 smooth" con un aplicador automático Sheen 1133N equipado con una barra de alambre 1140/32/10.

Al final de la aplicación los especímenes fueron secados a temperatura ambiente durante 1 hora.

La tabla 9 a continuación muestra las propiedades ópticas detectadas en las muestras por medio de un reflectómetro ELREFO LWE450-X:

Tabla 9

Muestra	% de dosis de abrillantador óptico	Brillo D65 (R457+)	Blancura D65 CIE
recubrimiento sólo	0.00	87.6	78.13
Ejemplo 20	1.20	94.1	96.75
Ejemplo 21	1.20	94.6	98.11

- 5 El rendimiento de la aplicación de los diferentes agentes abrillantadores es cuantificable como el incremento en la blancura del papel después de la aplicación de la composición; ambos abrillantadores ópticos demostraron un muy alto nivel de eficiencia.

EJEMPLO 33: (ensayo de aplicación en mezcla con ejemplo 21)

- 10 Se dividieron 186.60 gramos de una mezcla de celulosa de eucalipto de fibra corta blanqueada con refinamiento de 38°SR (Schopper-Riegler) y 3.00 % de residuo seco en dos partes iguales, y cada una contenía 2.80 gramos de celulosa seca.

Una parte se dejó sin cambiar con referencia sin abrillantador óptico, mientras que se adicionaron 14.00 ml de una solución de la muestra del ejemplo 21 con una concentración de 2.00 g/l en agua desmineralizada (que asciende a 1.00 % de abrillantador óptico en la pasta seca) a la segunda.

- 15 Las muestras obtenidas de esta manera se usaron para preparar hojas de laboratorio con un formador de hojas Rapid-Koethen y un secador, y se ensayó la blancura con un reflectómetro ELREFO LWE450-X Datacolor.

Los valores obtenidos se exponen en la tabla 10 a continuación:

Tabla 10

Muestra	Dosis de abrillantador óptico (%)	Brillo D65/10°	Blancura D65/10° CIE	L*	a*	b*
Mezcla sólo	0.00%	85.2	73.09	95.90	-0.03	3.70
Ejemplo 21	1.00%	95.0	104.78	96.47	1.85	-3.05

- 20 El rendimiento de aplicación del agente blanqueador es cuantificable como el incremento en blancura de la celulosa; el abrillantador óptico del ejemplo 21 también demostró muy alta eficiencia en esta aplicación.

EJEMPLO 34 - aplicación de detergente

Evaluación a 20° de los compuestos de los ejemplos 18 y 19 en un detergente

- 25 Las muestras de los ejemplos 18 y 19 fueron formuladas a la concentración de 0.09% (extinción específica 501.6 y 514.25 respectivamente) en un detergente líquido para ropa (líquido para tareas pesadas, tabla 11).

Tabla 11: composición del líquido para tareas pesadas

Ingrediente	Porcentaje en peso (%)
Sal sódica de alquilbenzeno sulfonato (LAS)	30%
Alcohol graso de C ₁₃ -C ₁₅ etoxilado, 7 moles (Lutensol AO7)	25%
Propilenglicol	15%
Alcohol	6%

ES 2 713 678 T3

Ingrediente	Porcentaje en peso (%)
Ácidos grasos de coco	14%
abrillantador óptico de disulfonato de estilbena ejemplo 1B	0,52%
Agua monoetanolamina	a 100%
	a pH= 8

La formulación detergente fue evaluada para poder blanqueador realizando lavada repetidas a 20 °C en dos tipos de tela estándar:

- 1) Empa 211 tela de algodón, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico;
- 5 2) Empa 213 tela de poliéster/algodón en proporción de 65/35, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico.

Experimentalmente, las telas fueron lavadas repetidamente con la misma formulación, evaluando el grado de poder blanqueador leyendo la superficie de la tela sobre el colorímetro. La lectura del colorímetro fue realizada antes de lavar y después de 1 y 3 lavadas consecutivas. El poder blanqueador fue expresado en la escala de Berger.

- 10 Como referencia, las mismas telas se lavaron con el detergente descrito en la tabla 11 al cual no se agregó el abrillantador de estilbena y la fórmula estaba constituida hasta 100% con agua.

Las condiciones experimentales se exponen a continuación.

Tabla 12

Máquina lavadora	Linitest
Dureza de agua	± 20° (francesa)
Ciclo de lavado	10 minutos
Número de lavadas (ciclos)	3
Concentración de detergente	5 g/L
Proporción en peso de tela / agua de lavado	10:1
Telas ensayadas	-Empa 211 tela de algodón, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico -Empa 213 tela de poliéster / algodón a la proporción de 65/35, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico.

(continuación)

Temperatura de lavado	20°C
Condiciones de secado	1 minuto a 90° C en un secador Benz
Instrumento de medición	Zeiss Elrepho 2000 colorímetro
Expresión de blancura	Escala de Berger

- 15 Los resultados de blancura se muestran en la tabla 13.

Los dos abrillantadores ópticos de los ejemplos 18 y 19 tienen un poder blanqueador mucho más grande que el detergente "como es".

Tabla 13

Tela	Formulación	Antes de lavar (grados de Berger)	1ª lavada (grados de Berger)	3ª lavada (grados de Berger)

ES 2 713 678 T3

EMPA 211	Abrillantador óptico. ejemplo 18	81.10	92.26	101.92
	Abrillantador óptico. ejemplo 19	81.10	93.81	104.53
	Sin abrillantador óptico	81.10	83.75	86.85
EMPA 213	Abrillantador óptico. ejemplo 18	79.20	86.75	95.07
	Abrillantador óptico. ejemplo 19	79.20	88.00	95.77
	Sin abrillantador óptico	79.20	79.85	81.20

EJEMPLO 35: aplicación de limpieza

Evaluación a 40 °C del compuesto del ejemplo 18 en un detergente

5 La muestra del ejemplo 18 fue formulada a la concentración de 0.09 % (extinción específica 501.6) en un detergente líquido para ropa (líquido de tarea pesada, tabla 4).

La formulación detergente fue evaluada para poder blanqueador llevando a cabo lavada repetidas a 40 °C en dos tipos diferentes de tela estándar:

1) Empa 211 tela de algodón, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico;

2) Empa 213 tela de poliéster/algodón en la proporción de 65/35, blanqueada únicamente y sin abrillantador óptico.

10 Experimentalmente, las telas fueron lavadas repetidamente con la misma formulación, evaluando el grado de poder blanqueador leyendo la superficie de la tela en el colorímetro. La lectura de colorímetro se realizó antes de lavar y después de 1 y 3 lavadas consecutivas. El poder blanqueador fue expresado en la escala de Berger.

Como referencia, se lavaron las mismas telas con el detergente descrito en la tabla 11 del ejemplo 34 al cual no se agregó el abrillantador y la fórmula estaba constituida hasta 100% con agua.

15 Las condiciones experimentales se exponen a continuación.

Tabla 14

Máquina lavadora	Linitest
Dureza de agua	6 20° (French)
Ciclo de lavado	10 minutos
Número de lavadas (ciclos)	3
Concentración de detergente	5 g/L
Proporción en peso de tela/agua de lavada	10:1
Telas ensayadas	-Empa 211 tela de algodón, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico; -Empa 213 tela de poliéster/algodón a la proporción de 65/35, blanqueada químicamente y sin abrillantador óptico.

(continuación)

Temperatura de lavado	40°C
Máquina lavadora	Linitest
Condiciones de secado	1 minuto a 90°C en un secador Benz

ES 2 713 678 T3

Instrumento de medición	Zeiss Elrepho 2000 colorímetro
Expresión de blancura	Escala de Berger

Los resultados de blancura se muestran en la tabla 15.

El abrillantador óptico del ejemplo 18 tiene poder blanqueador mucho más grande que el detergente "como es".

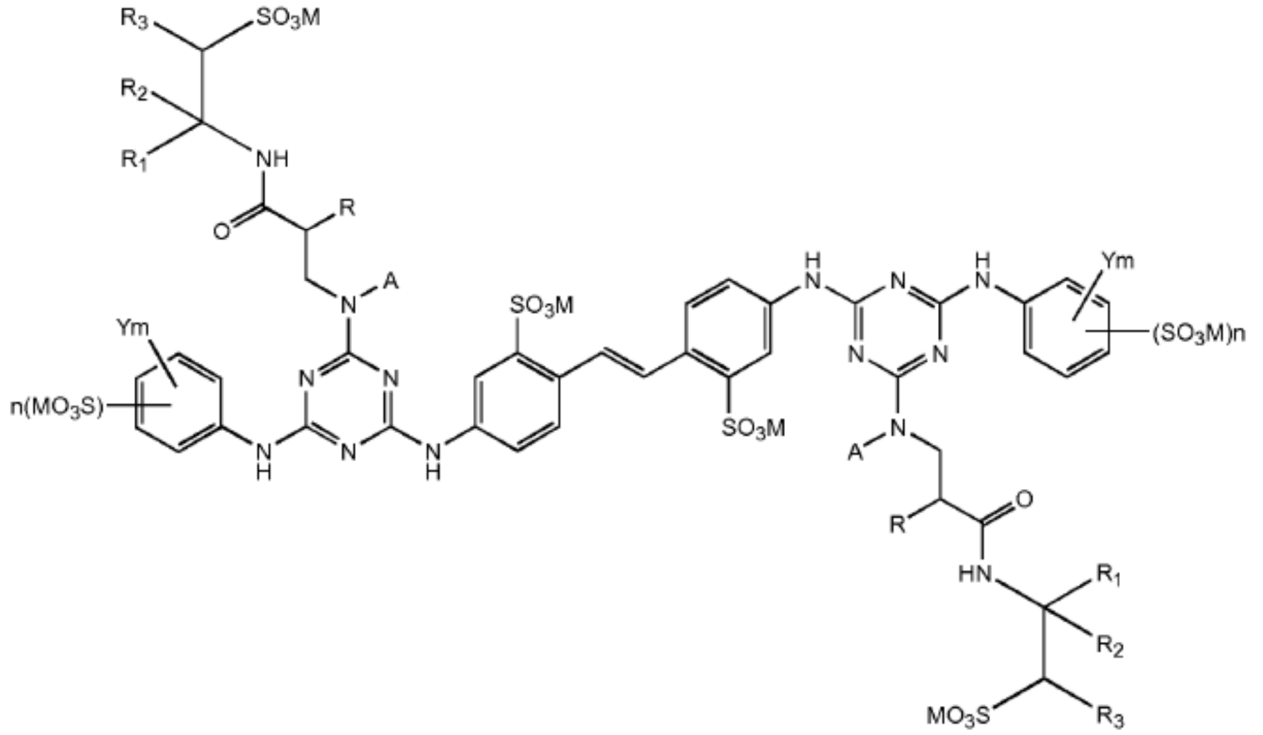
Tabla 15

Tela	Formulación	Antes de lavar (grados de Berger)	1ª lavada (grados de Berger)	3ª lavada (grados de Berger)
EMPA 211	Abrillantador óptico. ejemplo 18	82.10	95.28	104.77
	Sin abrillantador óptico	82.10	84.20	87.04
EMPA 213	Abrillantador óptico. ejemplo 18	79.20	88.59	96.12
	Sin abrillantador óptico	79.20	81.30	83.15

5

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)



Fórmula (I)

5 donde

n es 0, 1 o 2;

Y es alquilo de C₁-C₄, -COOM, -CO-CH₃, -SO₂-NH₂, -CN;

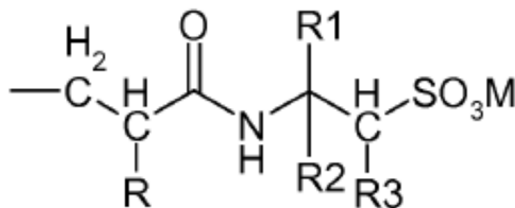
m es 0, 1 o 2;

R, R₁, R₂, R₃, que pueden ser iguales o diferentes, son H, metilo, etilo;

10 los grupos M son independientemente H, Li, Na, K, Ca, Mg, amonio, iones protonizados que se derivan de alquilaminas, alcanolaminas o alquilalcanolaminas;

15 A se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o dos sustituyentes que se seleccionan, independientemente, del grupo que consiste en hidroxilo, amino, alcoxi de C₁-C₃, -COOM, o -SO₃M; cicloalquilo de C₃-C₈, fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos que se seleccionan, independientemente, de -COOM o -SO₃M, alquilfenilo de C₁-C₈ opcionalmente sustituido por uno o dos grupos que se seleccionan, independientemente, de -COOM o -SO₃M, o el grupo SO₃M, y M es tal como se ha definido antes;

o A es un residuo de fórmula (II):

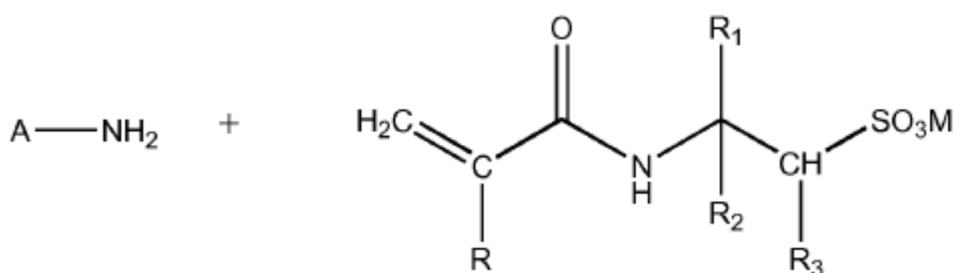


Fórmula (II)

20 donde M, R, R₁, R₂ y R₃ son tal como se han definido antes;

las formas hidratadas de los mismos, ya sean sólidas o en forma de polvo.

2. Compuestos según la reivindicación 1 donde A es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo, 1,1-dimetil-2-hidroxietilo, fenilo.
- 5 3. Compuestos según la reivindicación 1 donde A es un radical de fórmula $-\text{CH}_2\text{COOM}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOM}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOM}$, $-\text{CH}(\text{COOM})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{COOM})(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $-\text{CH}(\text{COOM})\text{CH}_2\text{COOM}$, $-\text{CH}(\text{COOM})(\text{CH}_2)_2\text{COOM}$, o los radicales 2-(COOM)fenilo y 4-(COOM)fenilo, en las cuales M es tal como se ha definido antes.
- 10 4. Compuestos según la reivindicación 1 donde A es el residuo seleccionados del grupo consistente en $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$, 3-(SO_3M)-fenilo, 4-(SO_3M)-fenilo, 2,4-di(SO_3M)-fenilo, 2,5-di(SO_3M)-fenilo, o un residuo de fórmula (II) tal como se ha definido en la reivindicación 1.
5. Composiciones acuosas para el tratamiento superficial de papel, que comprenden al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido antes.
- 15 6. Composiciones según la reivindicación 5 que comprenden al menos un ligando sintético o natural, opcionalmente un pigmento mineral y opcionalmente otros excipientes seleccionados de antiespumantes, tintes, dispersantes, fijadores, sales de metal divalente, agentes de reticulación, secuestrantes y agentes de quelación, lubricantes, ajustadores de pH, biocidas y preservantes, modificadores de reología y de retención de agua.
7. Composiciones según la reivindicación 6 que comprenden sales de metal alcalino o alcalinotérreo, particularmente cloruro de calcio o cloruro de magnesio.
8. Un procedimiento para el blanqueo fluorescente de una celulosa, papel o cartón, el cual comprende poner en contacto la superficie de dicho sustrato con una composición de las reivindicaciones 5-7.
- 20 9. El uso de los compuestos de fórmula (I) en formulaciones para dispersión de pulpa, recubrimiento, prensa de encolado y ColorLok.
10. El uso de los compuestos de fórmula (I) en formulaciones para detergentes y en los campos de los textiles, la celulosa, el papel y cartón.
- 25 11. Un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula (I) el cual comprende la reacción de cloruro de cianurilo en tres etapas en presencia de agua o disolventes y de aceptadores de protones con ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico, con dos moles de una amina y con dos moles de una amina diferente de fórmula (III).
- 30 12. Un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula (III) el cual comprende la reacción de adición de Michael según el siguiente esquema:



donde A, R, R₁, R₂, R₃ y M son tal como se han definido en la reivindicación 1.

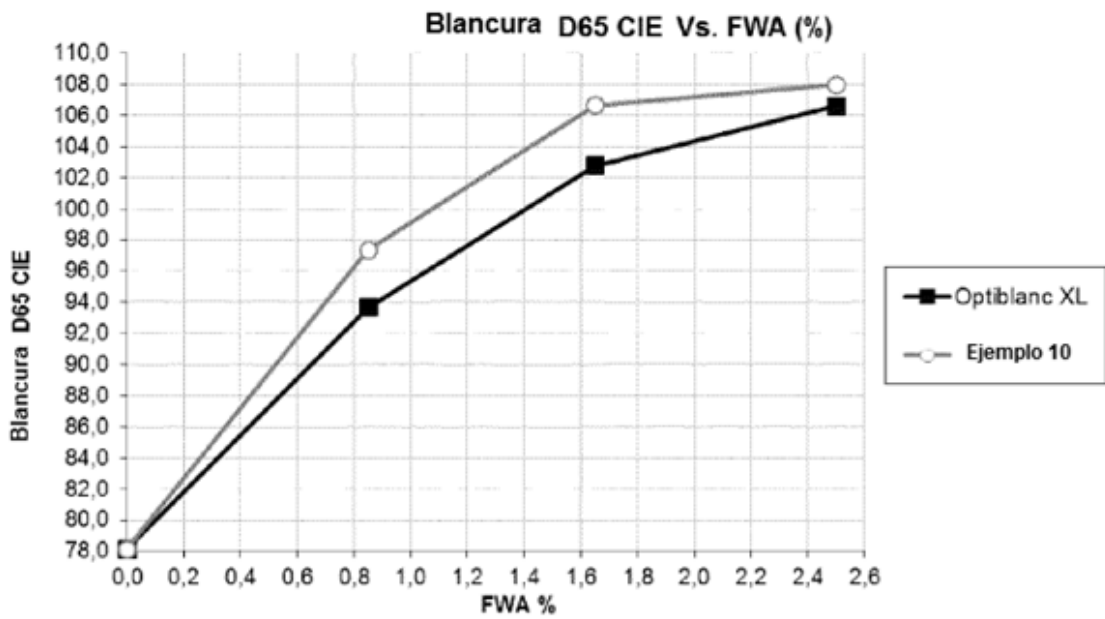


Figura 1

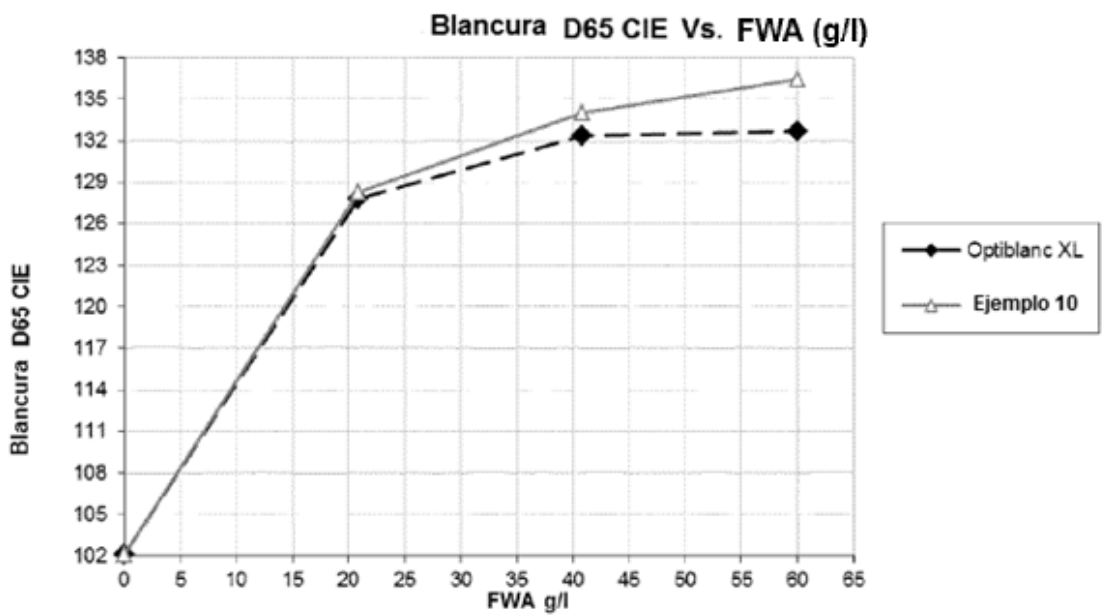


Figura 2

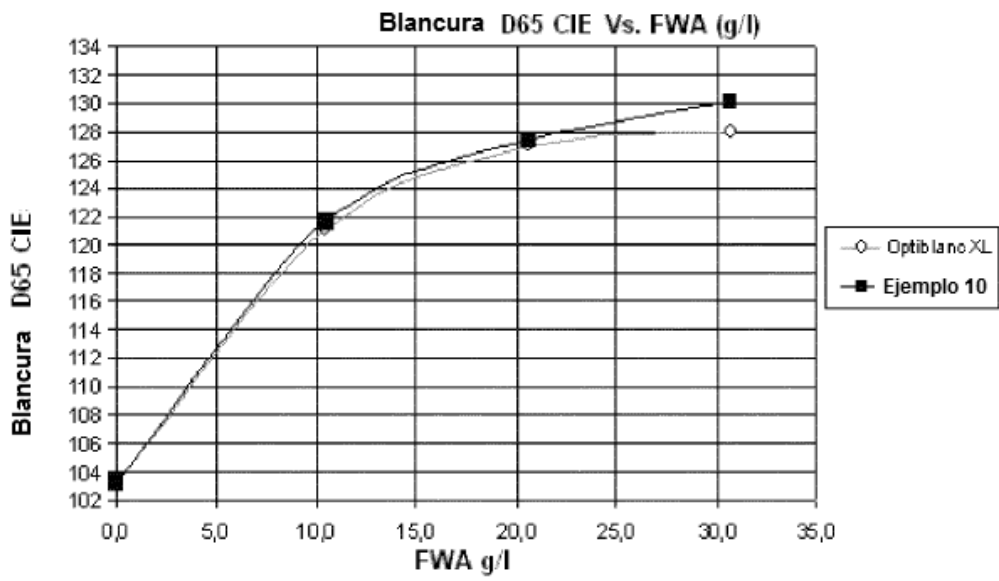


Figura 3

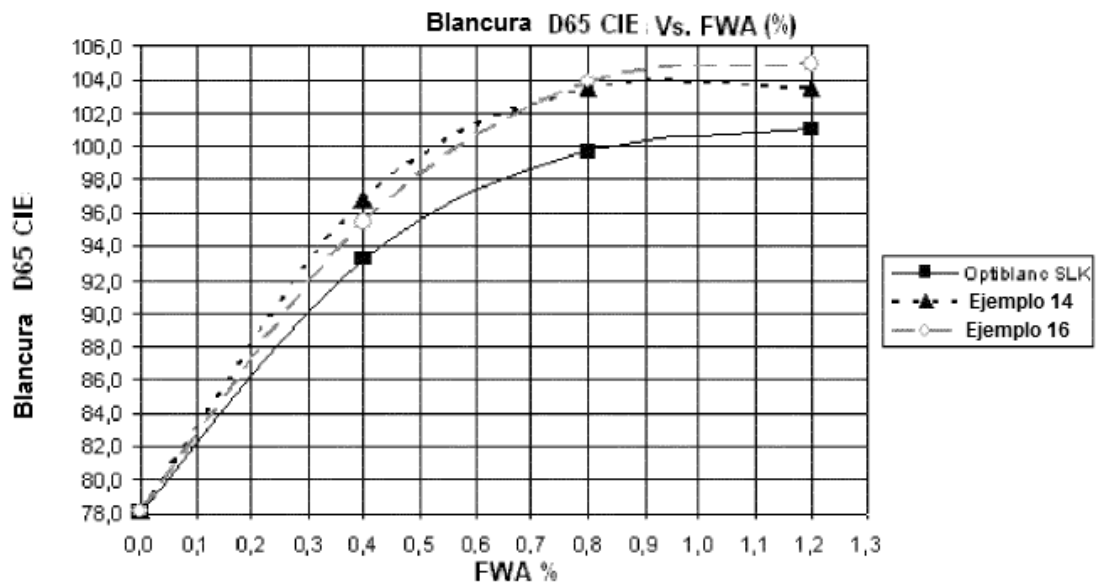


Figura 4

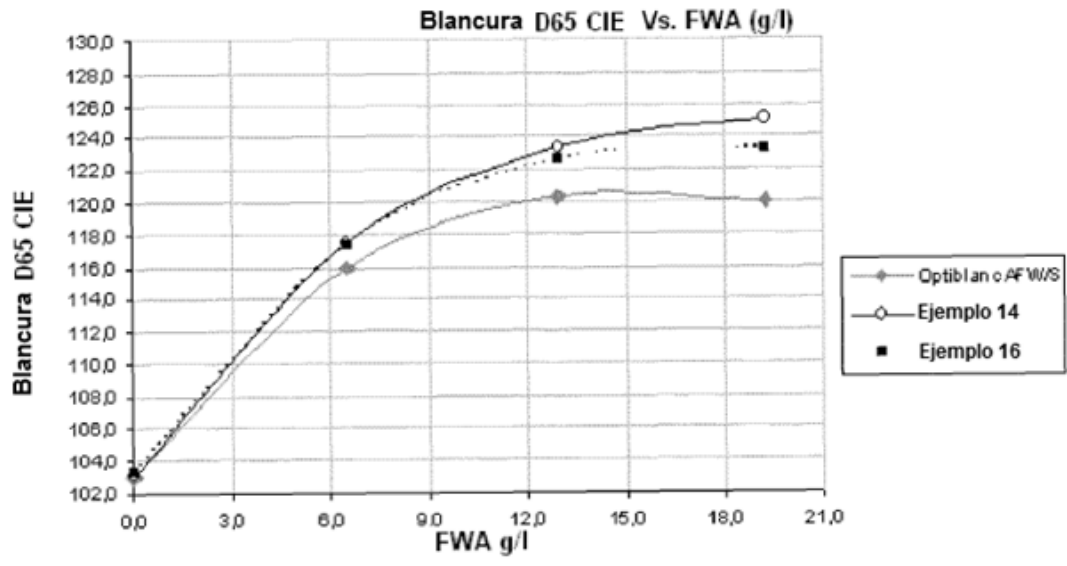


Figura 5