

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 609**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

C09B 69/00 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2010** **PCT/US2010/057150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011** **WO11066161**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2010** **E 10784915 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022** **EP 2504397**

54 Título: **Composiciones colorantes de antraquinona, violetas, poliméricas, y métodos para producirlas**

30 Prioridad:

24.11.2009 US 624646

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2022

73 Titular/es:

MILLIKEN & COMPANY (100.0%)
920 Milliken Road, M-495
Spartanburg, South Carolina 29303, US

72 Inventor/es:

HONG, XIAOYONG, MICHAEL y
MAHAFFEY, ROBERT, L.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 929 609 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones colorantes de antraquinona, violetas, poliméricas, y métodos para producirlas

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a colorantes poliméricos de antraquinona violetas, a procedimientos para hacer las composiciones, y también al uso de las composiciones así preparadas para colorear productos de consumo. Los colorantes se caracterizan generalmente por ser solubles en agua, no manchar y tener pH estable.

Antecedentes de la invención

- 10 Los tintes de antraquinona se han usado ampliamente para teñir telas, como algodón, poliéster, acrílico, lana, acetato de celulosa, nailon y similares, debido a su excelente solidez a la luz, nivelación uniforme, estabilidad en el baño de tinte y brillo del tono. Las antraquinonas también son bien conocidas por su uso como agentes colorantes para proporcionar coloración a aceites, fármacos, productos cosméticos, papel, caucho, tintas de impresión, plásticos, revestimientos, cuero, ceras y detergentes. Estos tipos de tintes de antraquinona se pueden clasificar como, por ejemplo, tintes ácidos, tintes dispersos, tintes de tina, tintes metalizables, tintes directos, tintes solventes, tintes básicos y tintes reactivos.

- 15 Se conocen muchos tintes de antraquinona violetas. Los ejemplos comercialmente disponibles de tintes de antraquinona violetas incluyen Violeta Ácido 39, Violeta Ácido 41, Violeta Ácido 42, Violeta Ácido 43, Violeta Ácido 48, Violeta Ácido 51, Violeta Ácido 34, Violeta Ácido 47, Violeta Ácido 109, Violeta Ácido 126, Violeta Básico 24, Violeta Básico 25, Violeta Disperso 1, Violeta Disperso 4, Violeta Disperso 26, Violeta Disperso 27, Violeta Disperso 28, Violeta Disperso 57, Violeta Solvente 11, Violeta Solvente 13, Violeta Solvente 14, Violeta Solvente 26, Violeta Solvente 28, Violeta Solvente 31, Violeta Solvente 36, Violeta Solvente 37, Violeta Solvente 38, Violeta Solvente 48, Violeta Solvente 59, Violeta Solvente 60, Violeta Tina 13, Violeta Tina 15, Violeta Tina 16. Sin embargo, estos tintes de antraquinona violetas no son poliméricos por naturaleza, y tienden a presentar problemas de estabilidad, gelificación y precipitación cuando se incorporan a otras formulaciones, tales como formulaciones de detergentes y otros productos de limpieza de consumo. Además, se sabe que los tintes de antraquinona violetas solubles en agua, como los tintes violetas ácidos, producen manchas en sustratos textiles (tales como telas), piel y otras superficies. Así, no son adecuados para su uso en aplicaciones en las que se desean colorantes que no dejen manchas, como en marcadores y pinturas lavables y en formulaciones de limpieza como detergentes para la ropa y suavizantes de telas.

- 30 Además, estos tintes violetas de antraquinona generalmente se proporcionan en forma de polvo que a menudo es difícil de manipular. Si bien estos tintes pueden convertirse en forma líquida disolviendo el tinte en agua o líquido orgánico, la solubilidad de dichos tintes líquidos es baja y las soluciones de tinte líquido resultantes tienden a tener una fuerza de color muy baja. La fuerza del color, o el valor del color, se determina usando una versión modificada del método de prueba 182-2000 de la AATCC, en donde el valor del color se determina y se calcula sobre la absorbancia de 1 gramo por litro a través de una celda de un centímetro de longitud del colorante, en el solvente apropiado, por espectroscopía UV-vis.

- Los intentos de otros para hacer colorantes de antraquinona violetas incluyen la Patente de EE. UU. número 3,192,117 para Kaiser et al., que proporciona algunos ejemplos de composiciones de antraquinona violetas útiles como tintes para el cabello. Estos colorantes presentan una buena capacidad de teñido cuando se incorporan a las cremas o pastas de teñir. Al igual que los tintes ácidos descritos anteriormente, estas composiciones producen manchas en las sustancias a las que se aplican. En este caso, es deseable usar colorantes de antraquinona para teñir el cabello humano. Así, los colorantes explicados por Kaiser et al. no son de naturaleza polimérica y no son antimanchas. Asimismo, los colorantes explicados por Kaiser et al. preferiblemente contienen dos grupos primarios que contienen nitrógeno en el radical antraquinona.

- 45 En los documentos US 1,881,752 y US 2,014,810 (Lodge et al.), US 2,117,569 (Peter) y US 2,580,190 (Peter et al.) se describen varias materias colorantes de antraquinona, incluidos los tintes violetas de antraquinona. En el documento US 3,689,510 (Kolliker et al.) se describe una clase de tintes de antraquinona solubles en agua con un grupo -O-COOR en al menos una posición β . Estos tintes se pueden usar para teñir fibras sintéticas de poliéster y presentan una buena solidez a la luz y a la sublimación. En el documento US 3,715,373 (Andrews) se describe un procedimiento para preparar materias colorantes de 1,4-diamino-2-alcoxi- o fenoxi-antraquinona a partir de una 1,4-diamino-2-haloantraquinona sustituida con acilo en un solvente inerte. David O. Ukponmwan y et al. en *J. Chem. Eng. Data*, 29, 482-3 (1984) y 32, 282-4 (1987) sintetizaron una serie de tintes de 1-amino-4-(arilamino)antraquinona 2-éter y 1,4-bis(arilamino)-2-(ariloxi)antraquinona usados para teñir fibras de polímeros sintéticos. Sin embargo, estas referencias explican la fabricación de tintes de antraquinona de moléculas pequeñas. Así, no se conoce ninguna explicación o sugerencia justa de versiones poliméricas de tales materias colorantes, ni se explica o sugiere justamente que estos colorantes puedan usarse para colorear productos de consumo.

En el documento GB-B-859,283 se explican materias colorantes de antraquinona solubles en agua útiles para teñir fibras, cuero y papel. La solubilidad en agua es introducida por grupos ácido sulfónico, sulfúrico o ácido carboxílico en la molécula de tinte de antraquinona. Estas son pequeñas moléculas que contienen unidades de triazina y grupos

iónicos para hacerlos solubles en agua. Estos tintes también son generalmente azules por naturaleza.

Otros colorantes de antraquinona, tales como aminoantraquinonas alifáticas 1, 4-disustituidas, se describen en el documento US 4,846,846 (Rekers et al.) en donde se prepararon antraquinonas a partir de una mezcla de quinizarina, leucoquinizarina y amina en agua seguida de varios procedimientos de purificación. Las aminas preferidas son aminas primarias alquilo-secundarias con grupos reactivos terminales, como -OH, -NH₂, o -SH, en el extremo del resto amino. Estos colorantes de antraquinona se usan para colorear resinas de poliuretano, en particular espumas.

En el documento US 4,137,243 (Farmer) se describen colorantes poliméricos de antraquinona con grupos amino terminales de leucoquinizarina y diaminas poliméricas. La leucoquinizarina se puede generar *in situ* por reducción de quinizarina con hidrosulfito de sodio. Los colorantes poliméricos de aminoantraquinona preparados de acuerdo con los procedimientos de patente anteriores tienden a contener altas concentraciones de impurezas, de modo que se necesita una purificación adicional para obtener colorantes de antraquinona de mayor pureza. La purificación de colorantes de antraquinona solubles en agua líquidos o de baja fusión generalmente implica procedimientos de extracción y lavado que consumen mucho tiempo y que a menudo requieren solventes orgánicos, que generalmente no son amigables con el medio ambiente. Asimismo, estos solventes normalmente no son adecuados para su uso en muchas aplicaciones de productos de consumo y se requiere una eliminación completa. Los solventes orgánicos suelen ser caros y generan residuos adicionales durante la producción de los colorantes de antraquinona. Además, algunas de las impurezas en estos colorantes de antraquinona a menudo son difíciles de filtrar y generalmente producen un color opaco, cambio de tono y manchas.

En los documentos US 4,224,228 y US 4,244,691 (Adam) se describen tintes de antraquinona solubles en agua en forma de ácido libre que tienen uno o más grupos -SO₃H en el sistema conjugado de antraquinona. Estos tintes de antraquinona se usan para teñir o estampar materiales textiles, como fibras de poliamida naturales y sintéticas, y presentan una buena absorción del tinte y solidez al procesamiento en húmedo. Opcionalmente, estos tintes de antraquinona tienen grupos reactivos con fibras, tales como radicales acrilóilo, vinilsulfonilo, cloroacetilo, fluorotriazinilo y grupos bromoacrilóilo.

En el documento US 6,022,944 (Weaver et al.) se describe antraquinona coloreada o compuestos de antraquinona condensados con uno o más enlaces sulfonamido y restos poli(oxialquilenos). Estos colorantes presentan mejor dispersibilidad en agua y compatibilidad con otros compuestos orgánicos. Sin embargo, el procedimiento para hacer estos colorantes implica añadir uno o más grupos -SO₂Cl en los anillos conjugados, lo cual es difícil e implica reactivos difíciles de manejar.

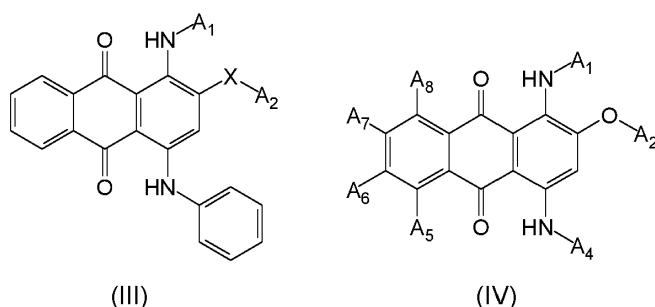
En el documento US 6,593,483 (Xia) se describe un colorante de antraquinona azul polimérico, en donde una cadena de poli(oxialquilenos) está unida a la posición 1 o/y la posición 4 a través de grupos amino aromáticos en una cadena carbonada de antraquinona. En el documento US 6,635,350 (Connor et al.) se describe un colorante rojo polimérico de antraquinona, en el que al menos una cadena de poli(oxialquilenos) está unida a la posición 1, así como al menos una cadena de poli(oxialquilenos) está unida a la posición 5 o a la posición 8 de una cadena carbonada de antraquinona.

Así, existe la necesidad de un colorante de antraquinona violeta polimérico que presente una excelente estabilidad a la luz y al pH, que sea compatible con otros materiales y que sea adecuado para su uso en la coloración de diversos productos de consumo. El colorante también es deseable que no manche y que sea soluble en agua con tonos brillantes.

Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un colorante de antraquinona violeta polimérico, preferiblemente un colorante de 1,4-diamino-2-polialquilenoxi-antraquinona violeta, que presente tonos brillantes, alta estabilidad de pH, buena solidez a la luz y compatibilidad con otros materiales. Otro objeto de esta invención es proporcionar métodos para hacer tales colorantes de antraquinona. Otro objeto de esta invención es usar estos colorantes inventivos para la coloración de productos de consumo, tales como detergentes para la ropa líquidos y sólidos y suavizantes de telas líquidos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un colorante de antraquinona violeta, polimérico, que comprende un compuesto de cualquiera de las fórmulas (III) y (IV):



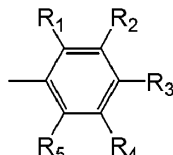
en donde:

A₁ es H, alquilo, hidroxialquilo, polioxialquilenos o arilo;

X es O o S;

5 A₂ es polioxialquilenos o polioxialquilenos enlazado con arilo con más de 3 unidades repetidas y terminado con hidroxilo, alquilo o arilo;

A₄ es H; arilo opcionalmente sustituido con alquilo, polioxialquilenos, sulfonato o una combinación de estos; alquilo opcionalmente sustituido con polioxialquilenos, hidroxilo, alcoxi, ácido o éster carboxílico, sulfonato o sulfato; ciclohexilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo o polioxialquilenos; o un grupo



10 en donde:

R₁-R₅ cada uno independientemente son H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, o Q-E, con al menos uno de R₁-R₅ siendo Q-E, en donde:

Q es NH, O, S, SO₂, SO₃, CO₂, SO₂N, alquilenos o alquilenoxi, y

E es una cadena polimérica y un resto grupo terminal de fórmula:

15 [constituyente de polioxialquilenos]_zR',

en donde

z es 1 o 2;

constituyente de polioxialquilenos es un grupo que tiene más de una unidad seleccionada de alquilenoxi C₂₋₂₀, una unidad derivada de glicidol o glicidilo, y mezclas de estos; y

20 R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo C₁₋₂₀, éster de alquilo C₁₋₂₀, halógeno, hidroxilo, tio, ciano, sulfonilo, sulfo, sulfato, arilo, nitro, carboxilo, alcoxi C₁₋₂₀, amino, alquilamino C₁₋₂₀, acrilamino, alquiltio C₁₋₂₀, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alquilfenilo C₁₋₂₀, fosfonilo, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alcoxycarbonilo C₁₋₂₀ y feniltio; y

A₅-A₈ cada uno independientemente es H, halógeno, nitro, amino, alquilamino o arilamino.

25 Asimismo, en la presente memoria se proporciona un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, anterior, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) formar un compuesto intermedio de antraquinona haciendo reaccionar ácido bromamínico con una amina aromática o alifática primaria sustituida con polioxialquilenos (A), y

(b) formar un colorante de antraquinona violeta, polimérico, haciendo reaccionar la antraquinona de la etapa (a) con

30 ○ un compuesto seleccionado de alcoholes, polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de múltiples brazos, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloque de polietileno, polioxietileno alquil éteres, politetrahidrofuranos, tioles y tioles poliméricos; y

35 ○ una base

También se proporciona un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, anterior, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

40 (a) proporcionar un compuesto de azul ácido de antraquinona con un resto ácido sulfónico en la posición «2», y

(b) formar un colorante de antraquinona violeta polimérico haciendo reaccionar el compuesto de azul ácido de antraquinona de la etapa (a) con

○ un compuesto seleccionado de polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de múltiples brazos, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloque de polietileno, polioxietileno alquil éteres y politetrahidrofuranos, y

○ una base.

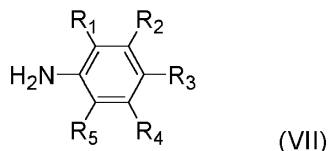
Además, se proporciona un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, anterior, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) proporcionar 1-amino-4-arilamino-2-haloantraquinona con un halógeno en la posición «2», y

(b) formar un colorante de antraquinona violeta polimérico haciendo reaccionar el compuesto de haloantraquinona de la etapa (a) con un alcóxido o fenóxido de metal alcalino polimérico.

Aún más, se proporciona un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, anterior, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) formar ácido 1-amino-4-arilamino-2-antraquinonasulfónico haciendo reaccionar ácido bromamínico con una amina aromática o alifática primaria sustituida con polioxialquileo, preferiblemente un compuesto de fórmula (VII):



en donde R₁-R₅ cada uno independientemente son H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, halógeno, nitro, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carboxamida, ácido sulfónico, sulfonamida o éster de ácido sulfónico, en presencia de un compuesto catalizador que contenga cobre, y

(b) formar éter metílico de 1-amino-2-polialquilenoxi-4-arilamino-antraquinona haciendo reaccionar la antraquinona de la etapa (a) con

○ un compuesto seleccionado de alcoholes, polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de múltiples brazos, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloque de polietileno, polioxietileno alquil éteres, politetrahidrofuranos, tioles y tioles poliméricos; y

○ una base.

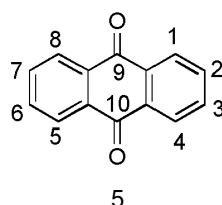
Las realizaciones preferidas de la invención son las definidas en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o en la siguiente descripción detallada.

Descripción de la invención

Los términos «polialquilenoxi» y «poli(oxialquileo)», como se usan indistintamente en la presente memoria, generalmente se refieren a estructuras moleculares que contienen las siguientes unidades repetitivas: -CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH₂CH₂CH₂O-, -CH₂CH(CH₃)O-, -CH₂CH₂CH(CH₃)O-, y cualquier combinación de estos. Además, el constituyente de polioxialquileo se puede seleccionar de uno o más monómeros seleccionados de un grupo alquilenoxi C₂₋₂₀, un grupo glicidol, un grupo glicidilo o mezclas de estos.

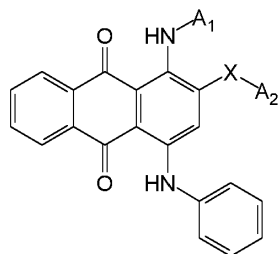
El término «alquilo», como se usa en la presente memoria, abarca cualquier resto alquilo C₁₋₃₀ lineal o ramificado.

El término «antraquinona», como se usa en la presente memoria, generalmente se refiere a la siguiente estructura química general y secuencia numérica:

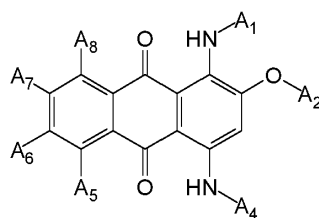


El término «violeta», como se usa en la presente memoria, generalmente se refiere a compuestos que presentan una absorbancia máxima en el espectro visible en el intervalo de longitud de onda de 550 nm-610 nm.

El colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la invención, es de fórmula (III) o (IV):



(III)



(IV)

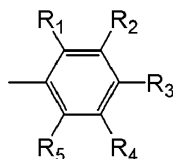
5 en donde:

A₁ es H, alquilo, hidroxialquilo, polioxialquilenos o arilo;

X es O o S;

A₂ es polioxialquilenos o polioxialquilenos enlazado con arilo con más de 3 unidades repetidas y terminado con hidroxilo, alquilo o arilo;

10 A₄ es H; arilo opcionalmente sustituido con alquilo, polioxialquilenos, sulfonato o una combinación de estos; alquilo opcionalmente sustituido con polioxialquilenos, hidroxilo, alcoxilo, ácido o éster carboxílico, sulfonato o sulfato; ciclohexilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo o polioxialquilenos; o un grupo

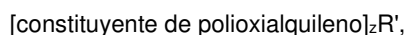


en donde:

15 R₁-R₅ cada uno independientemente son H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, o Q-E, con al menos uno de R₁-R₅ siendo Q-E, en donde:

Q es NH, O, S, SO₂, SO₃, CO₂, SO₂N, alquilenos o alquilenoxi, y

E es una cadena polimérica y un resto grupo terminal de fórmula:



20 en donde:

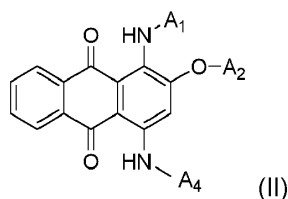
z es 1 o 2;

constituyente de polioxialquilenos es un grupo que tiene más de una unidad seleccionada de alquilenoxi C₂₋₂₀, una unidad derivada de glicidol o glicidilo, y mezclas de estos; y

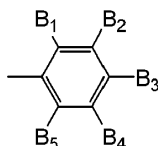
25 R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo C₁₋₂₀, éster de alquilo C₁₋₂₀, halógeno, hidroxilo, tio, ciano, sulfonilo, sulfo, sulfato, arilo, nitro, carboxilo, alcoxi C₁₋₂₀, amino, alquilamino C₁₋₂₀, acrilamino, alquiltio C₁₋₂₀, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alquilfenilo C₁₋₂₀, fosfonilo, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alcocarbonilo C₁₋₂₀ y feniltio; y

A₅-A₈ cada uno independientemente es H, halógeno, nitro, amino, alquilamino o arilamino.

En una realización de la invención, el presente colorante de antraquinona violeta, polimérico, está representado por la fórmula (II):



en donde A₁ y A₂ son como se definen en la reivindicación 1; y A₄ es arilo opcionalmente sustituido con alquilo, polioxilalquileo, sulfonato o una combinación de estos; y preferiblemente es un grupo



5 en donde B₁-B₅ cada uno independientemente son H, metilo o sulfonato, y preferiblemente son todos H.

Preferiblemente, en los presentes compuestos Q es oxígeno, E es un resto polioxilalquileo que consiste en monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno, y z es 1.

10 Los colorantes poliméricos de antraquinona violeta de la invención se sintetizan generalmente de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente memoria. Sin embargo, la velocidad de la reacción puede verse afectada, por ejemplo, por la temperatura, las materias primas específicas y la velocidad de agitación empleada. El progreso de la reacción puede controlarse mediante espectroscopia visible, cromatografía en capa fina (TLC) y/o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (ambas por sus siglas en inglés).

15 La síntesis de los colorantes de la invención se puede lograr por varias rutas, como se ilustra mediante los siguientes métodos. Los cuatro métodos siguientes tienen en común la sustitución de un grupo saliente en la posición 2 del resto antraquinona por un nucleófilo. Para generar el color deseado, es necesario tener un grupo amino sustituido en la posición 4 del resto antraquinona. Esto se puede lograr haciendo reaccionar el ácido bromamínico con una arilamina adecuada como en el método 1 o con una arilamina sustituida con polioxilalquileo como en el método 2, o usando una antraquinona con un grupo 4-amino preformado como en los métodos 3 y 4.

20 Como se analiza en la presente memoria, los compuestos poliméricos de alcohol se pueden usar para hacer los colorantes poliméricos de antraquinona violeta de la presente invención. Los compuestos de alcoholes poliméricos incluyen cualquier polímero con uno o más grupos hidroxilo que se pueden usar para reaccionar con los compuestos de antraquinona adecuados para hacer los colorantes de antraquinona violeta, poliméricos, de la invención. Los alcoholes poliméricos incluyen, entre otros, polietilenglicoles, monoéteres de polietilenglicol, monoésteres de polietilenglicol, polipropilenglicoles y sus monoésteres y monoéteres, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de
25 múltiples brazos, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poliacrilato y polimetilacrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo como la polietilenimina etoxilada, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloques de polietileno, polioxi-etileno alquil éteres y politetrahidrofuranos. Preferiblemente, los alcoholes poliméricos son polímeros que tienen
30 etilenglicol, propilenglicol o glicidil éter como unidades repetitivas.

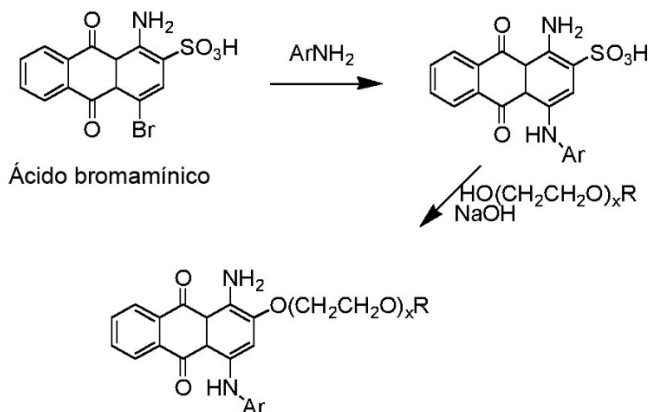
Los ejemplos comercialmente disponibles de alcoholes poliméricos incluyen etoxilatos de alcohol de Air Products, incluido Tomadol[®] 45-13, Tomadol[®] 25-7, Tomadol[®] 1-9, Tomadol[®] 23-5, Tomadol[®] 91-6 y Tomadol[®] 45-7; polietilenglicoles de Dow, incluido Carbowax[®] PEG 200, Carbowax[®] PEG 300 y Carbowax[®] PEG 400; metoxipolietilenglicoles (MPEG) de Dow, incluido Carbowax[™] MPEG 350 y Carbowax[™] MPEG 550; polioles
35 alcoxilados de Perstorp incluidos Polyol 3165, Polyol 4800, Polyol R2490 y Polyol R6405.

Los fenoles poliméricos se refieren generalmente a cualquier polímero con restos fenol o fenol sustituido como grupo terminal. La estructura general de tal polímero es HO-Ph-R', en donde R' es la cadena de polímero y Ph es un anillo de benceno o un anillo de benceno sustituido. Los polímeros terminados en mercaptano generalmente se refieren a cualquier polímero que tenga un -SH como grupo terminal.

40 Método 1

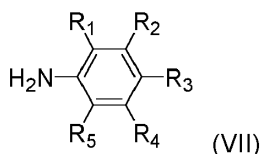
Un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la presente invención, implica una reacción en dos etapas. La primera etapa consiste en hacer reaccionar el ácido bromamínico con una amina aromática o alifática, primaria, sustituida con polioxilalquileo, catalizada por iones metálicos de cobre, cúprico (Cu (II)) o cuproso (Cu (I)), también conocida como reacción de condensación de Ullmann, y como se describe además en las páginas
45 501-502 de «March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure» de Michael B. Smith y Jerry March, 5.^a edición, 2001 y las referencias contenidas en el mismo. El compuesto intermedio de antraquinona resultante es ácido 1-amino-4-amilamino-2-antraquinonasulfónico.

La segunda etapa consiste en hacer reaccionar el ácido 1-amino-4-amilamino-2-antraquinonasulfónico con un alcohol, un alcohol polimérico, un tiol o un tiol polimérico y con una base, lo que da como resultado el desplazamiento del grupo ácido sulfónico para producir el 2-alcoxi-derivado, un cromóforo violeta. Esta reacción se muestra a continuación:



5 Éter metílico de 1-amino-2-polialquilenoxi-4-amilamino-antraquinona, (R=CH₃)

Las aminas aromáticas primarias, sustituidas con polioxialquileno, usadas en este método, pueden tener la fórmula (VII):



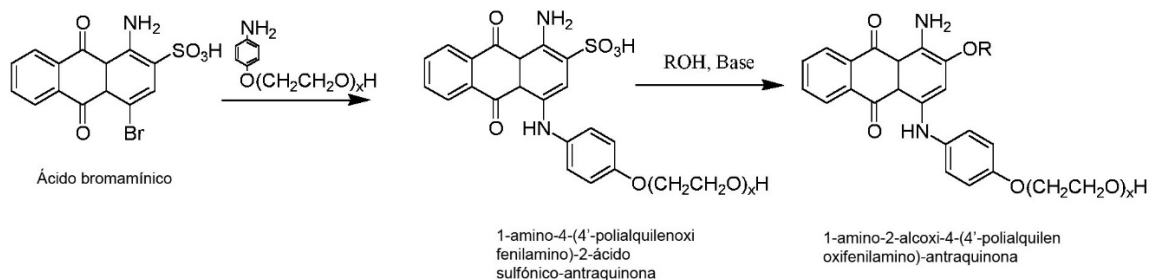
en donde R₁-R₅ se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, halógeno, nitro, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carboxamida, ácido sulfónico, sulfonamida y ésteres de ácido sulfónico.

- 10 En la primera etapa de este método, en la reacción del ácido bromamínico con la amina aromática o alifática primaria sustituida con polioxialquileno, normalmente se emplea un catalizador de cobre como se mencionó anteriormente. Los ejemplos de este catalizador incluyen CuCl, CuCl₂, polvo de Cu o CuSO₄. Se puede usar opcionalmente un solvente, como alcohol (como metanol, etanol, propilenglicol o glicerol), dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO). Se puede usar una base suave, como carbonato de sodio o bicarbonato de sodio. La temperatura de reacción típica es - 60 °C-150 °C.

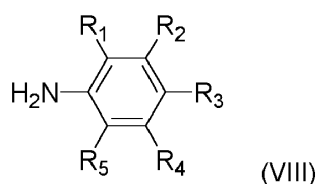
La segunda etapa de este método consiste en calentar el ácido 1-amino-4-amilamino-2-antraquinonasulfónico y un polímero terminado en OH o SH con una base a 50 °C-250 °C en un reactor con un solvente opcional. Preferiblemente, la temperatura de reacción es 50 °C-150 °C, más preferiblemente 70 °C-120 °C. Normalmente se necesita una base fuerte para esta reacción. Se pueden usar hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio. También se pueden usar alcóxidos alcalinos, como metóxido de sodio, butóxido de sodio o isopropóxido de potasio. Otras bases útiles incluyen, entre otras, hidruro de sodio, amida de sodio, bis(trimetilsilil)amida de sodio, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), hidróxido de bencil trimetilamonio (BTMAH), diisopropilamida de litio, trimetilsilanolato de sodio. El solvente para esta reacción puede ser, por ejemplo, agua, alcoholes, éteres, tolueno, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF). El uso de un solvente es opcional. Se puede usar un solvente para ayudar a disolver los agentes reaccionantes / productos o reducir la viscosidad de las mezclas de reacción.

Método 2

Otro método para sintetizar el colorante de antraquinona violeta, polimérico, implica hacer reaccionar una amina aromática o alifática, primaria, sustituida con polioxialquileno, con ácido bromamínico, seguido del tratamiento del compuesto intermedio de antraquinona obtenido con un compuesto de alcohol o glicol y una base. Este método se ilustra a continuación:



Las aminas aromáticas primarias, sustituidas con polioxialquileno, con cadenas de polioxialquileno tienen la estructura general (VIII), como se describe en el documento US 6,593,482 y se muestra a continuación:



- 5 en donde R₁-R₅ se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, y Q-E, donde Q es un grupo de enlace seleccionado de NH, O, S, SO₂, SO₃, CO₂, SO₂N, alquileo y alquilenoxi, y E es una cadena polimérica y un resto grupo terminal de fórmula (IX):



en donde:

- 10 z es 1 o 2;

constituyente de polioxialquileno es un grupo que tiene más de una unidad seleccionada de alquilenoxi C₂₋₂₀, una unidad derivada de glicidol o glicidilo, y mezclas de estos; y

- 15 R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo C₁₋₂₀, éster alquílico C₁₋₂₀, halo, hidroxilo, tio, ciano, sulfonilo, sulfo, sulfato, arilo, nitro, carboxilo, alcoxi C₁₋₂₀, amino, alquilamino C₁₋₂₀, acrilamino, alquiltio C₁₋₂₀, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alquilfenilo C₁₋₂₀, fosfonilo, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alcóxicarbonilo C₁₋₂₀ y feniltio;

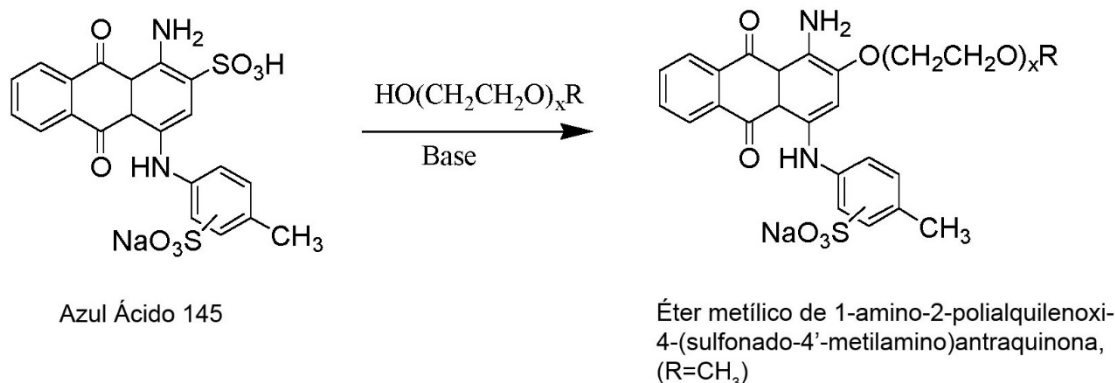
y en donde al menos uno de R₁-R₅ es Q-E.

Preferiblemente, Q es oxígeno, E es una combinación de óxido de etileno y óxido de propileno, y z es 1.

- 20 El agente reaccionante alcohólico usado en la segunda etapa para reemplazar el resto ácido sulfónico en la antraquinona puede ser un alcohol, como metanol, etanol, propilenglicol, glicerol, un poliol o el monoéter de un poliol. También se pueden usar fenol o fenoles sustituidos. La base y las condiciones de reacción usadas son las mismas que las descritas en el método 1.

Método 3

- 25 Se puede tratar directamente un compuesto de azul ácido de antraquinona que tiene un resto ácido sulfónico en la posición 2, por ejemplo, ácido 1-amino-4-arilamino-2-antraquinonasulfónico o sal monosódica, como Azul Ácido 145, con un alcohol polimérico y un compuesto base como se muestra en la siguiente reacción:



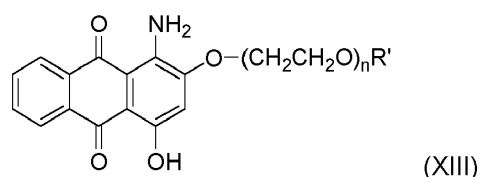
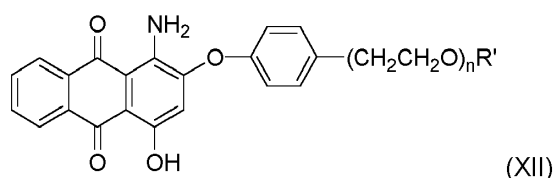
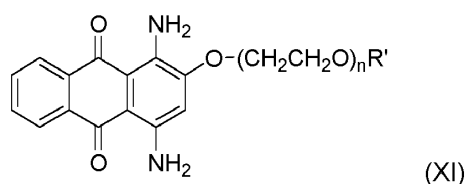
Las condiciones de reacción son las descritas en la etapa 2 del método 1.

Los ejemplos de tintes azules ácidos adecuados que se pueden usar para hacer los colorantes violetas, poliméricos, inventivos, de la presente invención, incluyen índices de color Azul Ácido 23, Azul Ácido 25, Azul Ácido 41, Azul Ácido 53, Azul Ácido 62, Azul Ácido 68, Azul Ácido 69, Azul Ácido 111, Azul Ácido 124, Azul Ácido 127, Azul Ácido 129, Azul Ácido 138, Azul Ácido 150, Azul Ácido 230, Azul Ácido 277 y Azul Ácido 344. Además, se pueden usar tintes de azules reactivos para hacer los colorantes violetas, poliméricos, inventivos, si hay un resto $-SO_3H$ en la posición β de la cadena carbonada de antraquinona. Los siguientes son ejemplos de tintes azules reactivos adecuados: Azul Reactivo 2, Azul Reactivo 4, Azul Reactivo 5, Azul Reactivo 19, Azul Reactivo 27, Azul Reactivo 29, Azul Reactivo 36, Azul Reactivo 49, Azul Reactivo 50, Azul Reactivo 69, Azul Reactivo 74, Azul Reactivo 94 y Azul Reactivo 166.

Método 4

También se puede usar 1-amino-4-arilamino-2-haloantraquinona para hacer la antraquinona polimérica inventiva. En este caso, la posición 2 de la antraquinona se sustituye por un halógeno, como flúor, cloro, bromo y yodo. Preferiblemente, el halógeno es cloro o bromo. El compuesto, 1-amino-4-arilamino-2-haloantraquinona, reacciona con un alcóxido o fenóxido de metal alcalino polimérico en un intervalo de temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 200 °C en un medio no acuoso para dar el producto ilustrado en la fórmula IV. Los ejemplos de tales colorantes de antraquinona sustituidos con halógeno incluyen tintes azul ácido, azul disperso y azul solvente. Los ejemplos específicos de tales tintes incluyen Azul Ácido 78, Azul Ácido 81, Azul Ácido 96, Azul Disperso 56, Azul Disperso 81 y Azul Solvente 12.

A continuación, se muestran ejemplos de colorantes de antraquinona poliméricos de color violeta hechos según uno o más de los métodos descritos en la presente memoria y tienen las estructuras generales (XI)-(XIII):



en donde el promedio $n = 3-100$; y

en donde R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo y arilo C₁₋₂₀.

En general, los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, de la invención, tienen una excelente compatibilidad con las formulaciones objetivo a las que se añaden. Además, pueden adaptarse para que sean miscibles con los sistemas previstos. Los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, de la invención, tienen coloraciones excelentes, baja extracción, estabilidad térmica y solidez a la luz dentro de los artículos termoplásticos y/o termoestables objetivo. Los colorantes poliméricos violetas contienen grupos poli(oxialquilenos) que son fáciles de procesar, que se mezclan bien con los plásticos objetivo y que proporcionan coloraciones excelentes dentro de los artículos terminados objetivo.

Los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, de la invención, tal como se describen en la presente memoria, son preferiblemente solubles en agua. Más específicamente, los colorantes son preferiblemente solubles en agua en concentraciones que proporcionan suficiente coloración para una aplicación de uso final deseada. Además, los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, presentes son preferiblemente fugaces en agua (es decir, lavables de sustratos con agua) en todo tipo de sustratos, como, por ejemplo, piel humana, sustratos textiles, superficies revestidas (como, por ejemplo, superficies pintadas) y superficies cerámicas. También, los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, de la invención, son generalmente líquidos o semisólidos en condiciones ambientales. «Semisólido» generalmente significa que el colorante es un líquido altamente viscoso, o incluso puede ser similar a una pasta, y su temperatura de fusión, si la tiene, está normalmente por debajo de 60 °C.

Hay varias ventajas en los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, hechos de acuerdo con los presentes métodos. Primero, estos colorantes son generalmente más solubles en agua que otros colorantes. Por lo general, tienen un pH estable y no manchan, lo que permite su uso en muchos productos de consumo, como detergentes para la ropa y otros productos de limpieza. Asimismo, estos colorantes tienen un intervalo más amplio de compatibilidad con otros materiales. Esto permite una fácil incorporación de los colorantes en estos otros materiales. Así, los colorantes poliméricos de antraquinona violetas representan un avance útil sobre la técnica anterior.

Asimismo, los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, presentes, generalmente poseen muchas propiedades deseables y ventajosas para su uso en diversos productos de consumo. Los colorantes generalmente tienen una buena solidez a los álcalis. Normalmente se pueden usar en formulaciones de pH alto, como en las que el pH es 8-13, sin tener problemas de estabilidad. Dichos intervalos de pH se encuentran a menudo en detergentes en polvo, detergentes líquidos de alta resistencia, limpiadores de superficies duras, etc. Asimismo, estos colorantes de antraquinona pueden presentar un brillo de color deseable debido a la fluorescencia del cromóforo de antraquinona. Como tales, estos colorantes de antraquinona se pueden usar para colorear diversos productos para el cuidado personal, el cuidado del hogar y el cuidado de telas. Por ejemplo, los colorantes se pueden usar para colorear pastillas de jabón, jabones líquidos, suavizantes de telas, formulaciones para lavado de automóviles, limpiadores de vidrios, limpiadores de baños y champús. Los ejemplos de formulaciones específicas de detergentes para la ropa (tanto granulares como líquidas), que pueden ser adecuadas para su uso con la antraquinona de la presente invención, se describen en el documento US 5,770,552 (Bruhnke) cedido comúnmente con la presente. Los ejemplos de formulaciones específicas de suavizantes de telas que pueden ser adecuadas para su uso con la antraquinona de la presente invención, se describen en el documento US 5,770,557 (Bruhnke).

Los colorantes poliméricos de antraquinona, violetas, también se pueden usar en formulaciones industriales, como limpiadores y detergentes industriales de alta resistencia y fertilizantes. Asimismo, se contempla que los colorantes de la presente invención pueden ser ideales para usar en la coloración de materiales termoplásticos (como, por ejemplo, poliolefina y poliéster) y materiales termoendurecibles (como, por ejemplo, espuma de poliuretano). Los ejemplos de formulaciones termoplásticas específicas que pueden ser adecuadas para su uso con la antraquinona de la presente invención se describen en los documentos US 4,640,690; US 4,732,570 y US 4,812,141 (todos Baumgartner et al.)

Los ejemplos de formulaciones termoendurecibles específicas, que pueden ser adecuadas para su uso con la antraquinona de la presente invención, se describen en los documentos US 4,284,729 (Cross et al.) y US 4,846,846 (Rekers et al.) cedidos comúnmente con la presente. En general, la espuma de poliuretano se produce mediante la polimerización catalizada de los productos de reacción de polioles e isocianatos. Los agentes de soplado presentes en la etapa de polimerización proporcionan normalmente la capacidad necesaria para la formación de espuma. Tal reacción es bien conocida en toda la industria del poliuretano y se ha practicado durante muchos años.

También se contempla dentro del alcance de esta invención que se puede obtener una gran variedad de colores y tonos mezclando el colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la invención, con uno o más colorantes solubles en agua adicionales. La mezcla de los colorantes se puede lograr fácilmente, por ejemplo, cuando se combinan colorantes que tienen características de solubilidad sustancialmente idénticas. Varias clases ejemplares de colorantes incluyen los colorantes Reactint® y Liquitint® (disponibles de Milliken Chemical de Spartanburg, Carolina del Sur). Estos colorantes son generalmente solubles en agua o dispersables, a temperatura ambiente y pueden mezclarse adecuadamente con el colorante de antraquinona de la presente invención para lograr mejores colores y tonos.

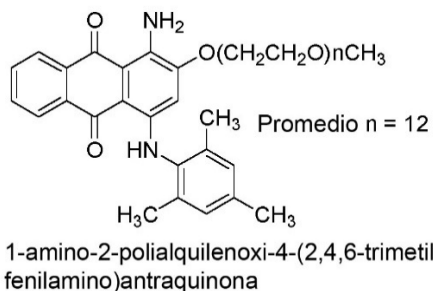
Ejemplos

Todos los valores de color y los valores de absorbancia se midieron usando un espectrofotómetro Beckman DU 650.

En general, cuanto mayor sea el valor del color, más fuerte será el colorante. Todos los valores y porcentajes se proporcionan en base al 100 % de sólidos, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

- 5 Se preparó una mezcla que contenía 9,17 g de Azul Ácido 129; 2,4 g de solución de hidróxido de sodio al 50 % y 30,0 g de poli(etilenglicol) monometil éter (con peso molecular = 550). La mezcla se calentó a 100 °C durante 3 horas. Se usó análisis TLC para confirmar que todo el Azul Ácido 129 había reaccionado. Luego se añadieron 10 ml de agua y la mezcla de reacción se neutralizó a pH 7 con ácido muriático. El producto resultante fue un colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, con un máximo de absorción en metanol a 584 nm. La estructura del producto resultante se muestra a continuación:



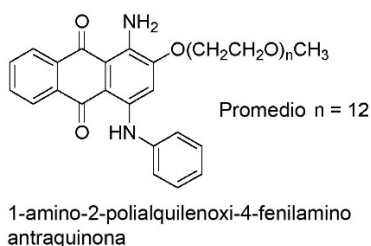
10

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, excepto que la solución de hidróxido de sodio al 50 % se reemplazó con 3,0 g de polvo de terc-butoxido de sodio. Se obtuvo un colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, que tenía el mismo nombre, estructura y valor de absorción que el mostrado en el ejemplo 1.

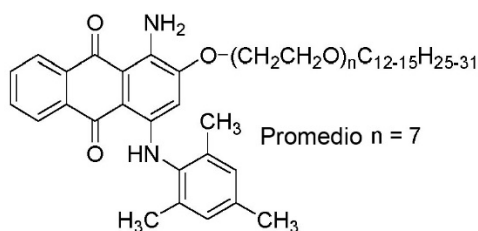
15 Ejemplo 3

- Se preparó una mezcla que contenía 8,3 g de Azul Ácido 25; 2,4 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % y 30,0 g de poli(etilenglicol) monometil éter (peso molecular = 550). La mezcla se calentó a 100 °C durante 3 horas. Se usó análisis TLC para confirmar que todo el Azul Ácido 25 había reaccionado. Luego se añadieron 20 ml de agua y la mezcla de reacción se neutralizó a pH 7 con ácido clorhídrico. El producto resultante fue un colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, con un máximo de absorción en metanol a 588 nm. La estructura del producto resultante se muestra a continuación:



Ejemplo 4

- 25 Una mezcla de 524 g de Tomadol® 25-7 (de Air Products), 36 g de terc-butoxido de sodio (de BASF) y 116 g de Azul Ácido 129 se calentaron a 100 °C mientras se agitaba en un matraz de reacción durante 3 horas. Se usó análisis TLC para confirmar que todo el Azul Ácido 129 había reaccionado. Se recogieron 660 g de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción contenía un colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, que tenía una absorción máxima en metanol de 584 nm.

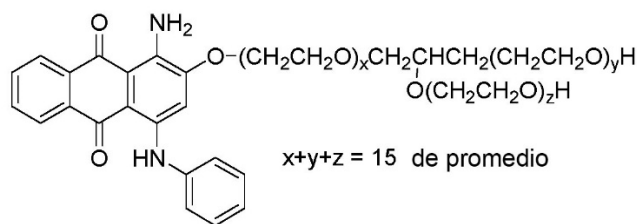


1-amino-2-alcóxi-poliétileno-4-(2,4,6-trimetilfenilamino)antraquinona

El colorante de antraquinona violeta, polimérico, se incorporó posteriormente a una formulación de vela a base de cera con una carga del 0,3 % en peso. La vela coloreada presentó un excelente tono violeta uniforme.

Ejemplo 5

- 5 Se cargó una mezcla de 0,8 g de sedimento de NaOH; 7,5 g de glicerol 15 OE y 1,0 g de Azul Ácido 25 en un matraz de 3 bocas equipado con agitador, sonda de temperatura y condensador. La mezcla de reacción se calentó a 110 °C durante 2 horas. El análisis por TLC confirmó que se había consumido todo el Azul Ácido 25. La mezcla de reacción contenía el colorante de antraquinona polimérico, violeta, líquido, que tenía una absorción máxima en metanol de 572 nm.

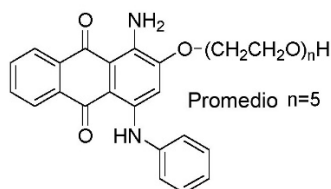


1-amino-2-polialquilenoxi-4-fenilaminoantraquinona

10

Ejemplo 6

- Se cargaron 4,0 g de PEG 200; 4,2 g de Azul Ácido 25 y 20 g de sosa cáustica al 50 % en un matraz de reacción de tres bocas equipado con condensador, control de temperatura, termómetro y agitador. La mezcla se calentó a 100 °C durante 2 horas. Se usó análisis TLC para confirmar que el colorante azul ya no estaba presente. A continuación, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución de ácido sulfúrico al 10 %. La mezcla de reacción que contenía el colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, presentó una absorción máxima de 569 nm en agua. El colorante de antraquinona violeta, polimérico, líquido, tenía la siguiente estructura:



1-amino-2-poliétileno-4-fenilaminoantraquinona

Prueba 1: Estabilidad del pH del ejemplo 1

- 20 Esta prueba se proporciona para ilustrar la estabilidad del pH del colorante de antraquinona violeta, polimérico, del ejemplo 1.

Se añadieron 100 ppm del colorante violeta, polimérico, del ejemplo 1 a varias soluciones tampón de pH. Las soluciones tampón coloreadas se pusieron en un horno a 50 °C durante 10 días y el tono de las soluciones coloreadas finales se comparó con el de las soluciones iniciales usando un espectrómetro GretagMacbeth™, espectrofotómetro Color-Eye 7000A. Los resultados de las pruebas se proporcionan en la tabla 1.

25

Tabla 1: Estabilidad del pH del ejemplo 1

Solución tampón	Valor Delta E después de 10 días en horno a 50 °C
tampón de pH 2,0	0,896
tampón de pH 4,0	1,018
tampón de pH 6,0	0,340
tampón de pH 8,0	0,346
tampón de pH 12,45	5,178

Los resultados de la prueba ilustran que los colorantes de antraquinona violetas, poliméricos, de la invención, presentan una buena estabilidad del pH.

5 Prueba 2: Prueba de manchas del ejemplo 1

Esta prueba se proporciona para ilustrar la característica de no manchar de la antraquinona violeta polimérica del ejemplo 1.

Se añadieron 30 ppm del colorante de antraquinona violeta, polimérico, del ejemplo 1, a un detergente líquido estándar para lavado de ropa. Se añadieron 127 ppm del colorante de antraquinona violeta, polimérico, del ejemplo 1, a una formulación suavizante de tela. Se evaluó la mancha de cada formulación que contenía colorante en varias muestras de tela diferentes compuestas de diferentes tipos de fibra. La evaluación de la mancha se realizó mediante observación visual de acuerdo con el sistema de calificación de la escala de grises n.º 2 de la AATCC «Escala de grises para manchas». Una calificación de «5» indica que no se observó manchado. Una calificación de «1» indica que había un alto grado de manchado.

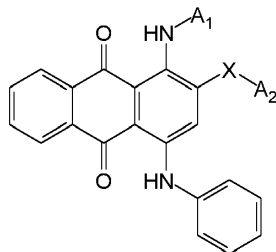
15 Los resultados de las pruebas se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2: Prueba de manchado del ejemplo 1

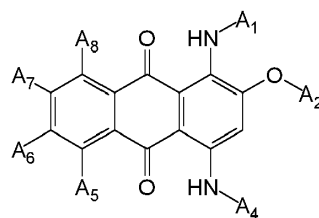
Muestra	Clasificación de manchas AATCC en detergente para ropa	Clasificación de manchas AATCC en suavizante de telas
Diacetato hilado	5	5
Algodón blanqueado	5	3/4
Nailon 6,6 (poliamida)	5	5
Dacrón 54 (poliéster)	5	5
Orlón 75 (acrílico)	5	5
Lana	5	5
Algodón de rizo	5	3/4

REIVINDICACIONES

1. Un colorante de antraquinona violeta, polimérico, que comprende un compuesto de cualquiera de las fórmulas (III) y (IV):



(III)



(IV)

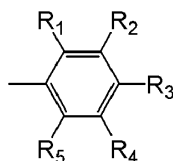
5 en donde:

A₁ es H, alquilo, hidroxialquilo, polioxialquilenos o arilo;

X es O o S;

A₂ es polioxialquilenos o polioxialquilenos enlazado con arilo con más de 3 unidades repetidas y terminado con hidroxilo, alquilo o arilo;

10 A₄ es H; arilo opcionalmente sustituido con alquilo, polioxialquilenos, sulfonato o una combinación de estos; alquilo opcionalmente sustituido con polioxialquilenos, hidroxilo, alcoxilo, ácido carboxílico o éster, sulfonato o sulfato; ciclohexilo opcionalmente sustituido con uno o más alquilo o polioxialquilenos; o un grupo

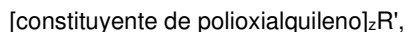


en donde:

15 R₁-R₅ cada uno independientemente son H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, o Q-E, con al menos uno de R₁-R₅ siendo Q-E, en donde:

Q es NH, O, S, SO₂, SO₃, CO₂, SO₂N, alquilenos o alquilenoxi, y

E es una cadena polimérica y un resto grupo terminal de fórmula:



20 en donde:

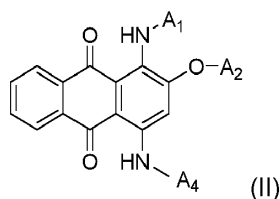
z es 1 o 2;

constituyente de polioxialquilenos es un grupo que tiene más de una unidad seleccionada de alquilenoxi C₂₋₂₀, una unidad derivada de glicidilo o glicidilo, y mezclas de estos; y

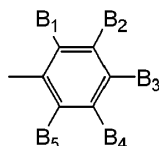
25 R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo C₁₋₂₀, éster de alquilo C₁₋₂₀, halógeno, hidroxilo, tio, ciano, sulfonilo, sulfo, sulfato, arilo, nitro, carboxilo, alcoxi C₁₋₂₀, amino, alquilamino C₁₋₂₀, acrilamino, alquiltio C₁₋₂₀, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alquilfenilo C₁₋₂₀, fosfonilo, alquifosfonilo C₁₋₂₀, alcocarbonilo C₁₋₂₀ y feniltio; y

A₅-A₈ cada uno independientemente es H, halógeno, nitro, amino, alquilamino o arilamino.

2. El colorante de la reivindicación 1, que comprende un compuesto de fórmula (II):

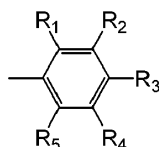


en donde A_1 y A_2 son como se definen en la reivindicación 1; y A_4 es arilo opcionalmente sustituido con alquilo, polioxialquileo, sulfonato o una combinación de estos; y preferiblemente es un grupo



5 en donde B_1 - B_5 cada uno independientemente son H, metilo o sulfonato, y preferiblemente son todos H.

3. El colorante de la reivindicación 1, en donde A_4 es un grupo



en donde R_1 - R_5 son como se definen en la reivindicación 1.

10 4. El colorante de la reivindicación 3, en donde Q es O, E es polioxialquileo que consiste en monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno, y z es 1.

5. Un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la reivindicación 1, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

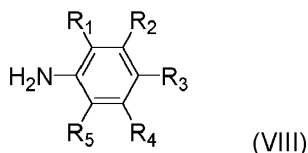
(a) formar un compuesto intermedio de antraquinona haciendo reaccionar ácido bromamínico con una amina aromática o alifática, primaria, sustituida con polioxialquileo (A), y

15 (b) formar un colorante de antraquinona violeta, polimérico, haciendo reaccionar la antraquinona de la etapa (a) con

20 - un compuesto seleccionado de alcoholes, polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de brazos múltiples, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloque de polietileno, polioxietileno alquil éteres, politetrahidrofuranos, tioles y tioles poliméricos; y

- una base.

25 6. El método de la reivindicación 5, en donde la amina (A) es un compuesto de fórmula (VIII):



en donde R_1 - R_5 cada uno independientemente son H, alquilo C_{1-20} , alcoxi C_{1-20} , o Q-E, con al menos uno de R_1 - R_5 siendo Q-E, en donde:

Q es NH, O, S, SO_2 , SO_3 , CO_2 , SO_2N , alquileo o alquilenoxi, y

30 E es una cadena polimérica y un resto grupo terminal de fórmula:

[constituyente de polioxialquileo] $_zR'$,

en donde:

z es 1 o 2;

constituyente de polioxialquileo es un grupo que tiene más de una unidad seleccionada de alquilenoxi C₂₋₂₀, una unidad derivada de glicidol o glicidilo, y mezclas de estos; y

5 R' es un grupo terminal seleccionado de H, alquilo C₁₋₂₀, éster de alquilo C₁₋₂₀, halógeno, hidroxilo, tio, ciano, sulfonilo, sulfo, sulfato, arilo, nitro, carboxilo, alcoxi C₁₋₂₀, amino, alquilamino C₁₋₂₀, acrilamino, alquiltio C₁₋₂₀, alquilsulfonilo C₁₋₂₀, alquilfenilo C₁₋₂₀, fosfonilo, alquifosfonilo C₁₋₂₀, alcocicarbonilo C₁₋₂₀ y feniltio.

7. El método de la reivindicación 6, en donde en la fórmula (VIII) Q es O, E es una combinación de óxido de etileno y óxido de propileno, y z es 1.

10 8. El método de la reivindicación 5, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene cobre, y preferiblemente un catalizador que contiene cobre seleccionado de CuCl, CuCl₂, polvo de cobre y CuSO₄.

9. El método de la reivindicación 5, en donde la reacción de la etapa (a) incluye además un solvente, y preferiblemente un solvente se selecciona de alcohol, dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO).

15 10. El método de la reivindicación 5, en donde la reacción de la etapa (a) incluye además una base.

11. El método de la reivindicación 5, en donde la reacción de la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 60 °C-150 °C.

20 12. El método de la reivindicación 6, en donde la reacción de la etapa (b) incluye además un solvente, y preferiblemente un solvente seleccionado de agua, alcohol, éter, tolueno, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF).

13. El método de la reivindicación 5, en donde la base de la etapa (b) se selecciona de hidróxidos alcalinos, alcóxidos alcalinos, hidruro de sodio, amida de sodio, bis(trimetilsilil)amida de sodio, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), hidróxido de bencil trimetilamonio (BTMAH), diisopropilamida de litio y trimetilsilanolato de sodio.

25 14. El método de la reivindicación 5, en donde la reacción de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C-250 °C.

15. Un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la reivindicación 1, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) proporcionar un compuesto de azul ácido de antraquinona que tiene un resto ácido sulfónico en la posición «2», y

30 (b) formar un colorante de antraquinona violeta, polimérico, haciendo reaccionar el compuesto de azul ácido de antraquinona de la etapa (a) con

35 - un compuesto seleccionado de polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de múltiples brazos, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloques de polietileno, polioxietileno alquil éteres y politetrahidrofuranos, y

- una base.

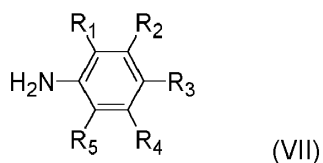
40 16. Un método para hacer el colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la reivindicación 1, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) proporcionar 1-amino-4-arilamino-2-haloantraquinona que tiene un halógeno en la posición «2», y

(b) formar un colorante de antraquinona violeta, polimérico, haciendo reaccionar el compuesto de haloantraquinona de la etapa (a) con un alcóxido o fenóxido de metal alcalino polimérico.

45 17. Un método para hacer un colorante de antraquinona violeta, polimérico, de la reivindicación 1, que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(a) formar ácido 1-amino-4-arilamino-2-antraquinonasulfónico haciendo reaccionar ácido bromamínico con una amina aromática o alifática, primaria, sustituida con polioxialquileo, preferiblemente un compuesto de fórmula (VII):



en donde R₁-R₅ cada uno independientemente son H, alquilo C₁₋₂₀, alcoxi C₁₋₂₀, halógeno, nitro, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, carboxamida, ácido sulfónico, sulfonamida o éster de ácido sulfónico, en presencia de un compuesto catalizador que contenga cobre, y

5 (b) formar éter metílico de 1-amino-2-polialquilenoxi-4-amilamino-antraquinona haciendo reaccionar la antraquinona de la etapa (a) con

10 - un compuesto seleccionado de alcoholes, polietilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, polipropilenglicoles y monoéteres o monoésteres de estos, poli(óxidos de etileno) en forma de estrella o de brazos múltiples, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, poliglicidoles, poliglicidil éteres, alcoholes polivinílicos, homopolímeros o copolímeros de poli(met)acrilato con grupo(s) hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo, poliaminas terminadas en hidroxilo, monoalcoholes de polietileno, poli(etilenglicoles) con bloque de polietileno, polioxietileno alquil éteres, politetrahidrofuranos, tioles y tioles poliméricos; y

- una base.