

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 549**

51 Int. Cl.:

**C07C 221/00** (2006.01)

**C09B 1/514** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2018** **E 18202901 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.06.2021** **EP 3489218**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fenilaminohidroxiانtraquinonas**

30 Prioridad:

**24.11.2017 EP 17203513**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.12.2021**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Kennedyplatz 1**  
**50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**BORST, HANS-ULRICH;**  
**SCHMAUSER, SABINE y**  
**MASSONG, ALEXA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 884 549 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

Procedimiento para la preparación de fenilaminohidroxiانtraquinonas

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiانtraquinonas mediante reacción de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiانtraquinona con fenilaminas en presencia de disolventes especiales.

- 10 Las fenilaminohidroxiانtraquinonas representan una clase valiosa de colorantes, que se usan en particular para la coloración de plásticos termoplásticos y se caracterizan a este respecto por alta solidez frente a la luz y a la intemperie.

El representante más conocido de esta clase de colorantes es Solvent Green 28 (1,4-bis(4-*terc*-butilfenilamino)-5,8-dihidroxiانtraquinona (n.º CAS 4851-50-7, n.º EINECS 225-443-9).

- 15 Un procedimiento para la preparación de fenilaminohidroxiانtraquinonas mediante condensación de fenilaminas con clorohidroxiانtraquinonas se conoce por el documento EP-A 1 074 586. La reacción de las clorohidroxiانtraquinonas con las correspondientes aminas se realiza allí en presencia de bases especiales de la serie de los fosfatos alcalinos y usando disolventes especiales, inertes tal como N-metilpirrolidona, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, xileno, nitrobenzono y fenol. Como disolventes especialmente preferentes se describen N-metilpirrolidona y 1,2-diclorobenceno.
- 20

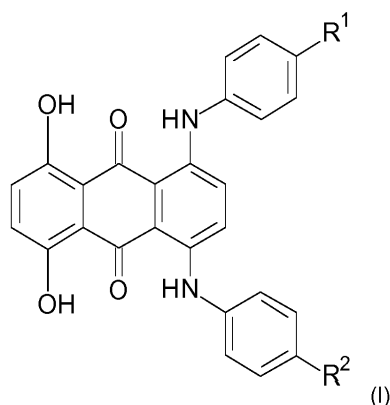
Este procedimiento proporciona las fenilaminohidroxiانtraquinonas en rendimientos relativamente buenos y los contenidos residuales de amina en el colorante se encuentran en valores bajos inferiores a 600 ppm.

- 25 Sin embargo, las propiedades colorísticas de productos preparados de esta manera ya no satisfacen los requerimientos técnicos de aplicación actuales.

- Por tanto existe una demanda urgente de procedimientos de preparación, que proporcionen fenilaminohidroxiانtraquinonas con propiedades colorísticas mejoradas. Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento mejorado para la preparación de 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiانtraquinonas.
- 30

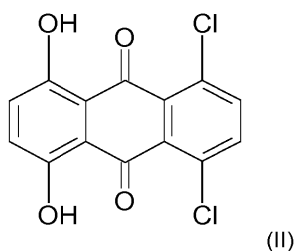
Se encontró un nuevo procedimiento de preparación, que proporciona 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiانtraquinonas en rendimientos muy buenos, alta pureza y con propiedades colorísticas mejoradas.

- 35 El objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I)

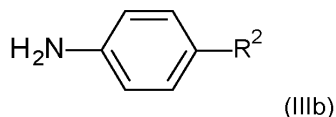
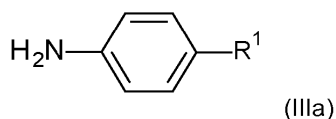


en la que

- 40 R¹ y R² son iguales y representan alquilo C₁-C₆, mediante reacción de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiانtraquinona de fórmula (II)



con un compuesto de fórmulas (IIIa) y/o (IIIb)



en las que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado para la fórmula (I),

y al menos una base, caracterizado por que la reacción se realiza en presencia de al menos un derivado de urea cíclico de 5 o 6 miembros de fórmula (IV) tal como se define a continuación.

Por el término alquilo ha de entenderse por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado, en particular metilo, etilo, n- e iso-propilo, así como n-, iso- y *terc*-butilo. Los restos alquilo mencionados pueden estar no sustituidos, o pueden estar mono- o polisustituidos, de manera igual o distinta. Como sustituyentes para los restos alquilo mencionados se tienen en cuenta por ejemplo halógeno, tal como cloro, bromo o flúor, así como hidroxilo, ciano, amino y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Por el término alcoxi puede entenderse por ejemplo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal o ramificado, preferentemente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado, en particular metoxi, etoxi, n- e iso-propoxi, así como n-, iso- y *terc*-butoxi. Los restos alcoxi mencionados pueden estar no sustituidos, o pueden estar mono- o polisustituidos, de manera igual o distinta. Como sustituyentes para los restos alcoxi mencionados se tienen en cuenta por ejemplo halógeno, tal como cloro, bromo o flúor, así como hidroxilo, ciano, amino y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de compuestos de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular representan metilo, etilo, n- e iso-propilo, así como n-, iso- y *terc*-butilo.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de compuestos de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular representan metilo, etilo, n- e iso-propilo, así como n-, iso- y *terc*-butilo.

De manera muy especialmente preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de compuestos de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y representan n-, iso- y *terc*-butilo.

En una forma de realización alternativa, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de compuestos de fórmula (I), en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y tienen los significados generales y preferentes indicados para la fórmula (I).

La 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona de fórmula (II) se usa en general en forma pura para el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo es también posible usar con el mismo buen resultado este compuesto como artículo técnico. Este artículo técnico contiene además de la parte constituyente principal 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona en general aún del 15 al 30 % de impurificaciones en forma de productos más altamente sustituidos y/o productos isoméricos con respecto al componente principal.

Preferentemente se usa para el procedimiento de acuerdo con la invención 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona en forma de este artículo técnico. En la reacción de acuerdo con la invención con las aminas de fórmula (III) se sustituyen también los átomos de cloro de los productos secundarios, contenidos en el artículo técnico, por grupos amino. Estos productos de reacción permanecen sin embargo tras la reacción de acuerdo con la invención en la lejía madre y pueden separarse con ésta de los compuestos de fórmula (I) preparados de acuerdo con la invención y por consiguiente no representan ninguna alteración para la calidad del producto final.

La 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona puede prepararse en un rendimiento de aproximadamente el 80 % de la teoría mediante cloración de 1,4-dihidroxiantraquinona en presencia de ácido bórico y yodo en ácido sulfúrico fumante al 30 % (véase O. Bayer, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4ª edición 1979, volumen VII / 3c, página 121 y siguientes). El contenido de pureza de un artículo técnico preparado de esta manera asciende habitualmente a aproximadamente el 80 %.

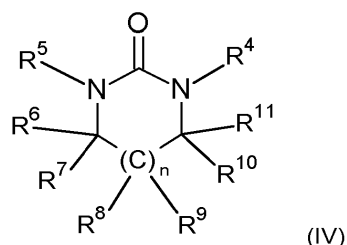
Preferentemente para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa al menos un compuesto de fórmulas (IIIa) y/o (IIIb), en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan alquilo  $C_1$ - $C_4$ .

Los compuestos adecuados de fórmulas (IIIa) y (IIIb) son por ejemplo 4-metilanilina, 4-etilanilina, 4-n-propilanilina, 4-isopropilanilina, 4-n-butilanilina, 4-isobutilanilina y 4-*terc*-butilanilina. Preferentemente se usa como compuesto de fórmulas (IIIa) y (IIIb) 4-n-butilanilina, 4-isobutilanilina y/o 4-*terc*-butilanilina, en particular se usa 4-*terc*-butilanilina.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa en general por mol de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxi-antraquinona de fórmula (II) un mol de al menos un compuesto de fórmulas (IIIa) y/o (IIIb), preferentemente más de un exceso del 10 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 30 % en peso, en particular del 10 al 20 % en peso, en cada caso con respecto a 1 mol de la cantidad total de compuestos (IIIa) y (IIIb).

Las aminas de fórmula (IIIa) y (IIIb) son productos comerciales conocidos y pueden adquirirse por ejemplo de la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de al menos un derivado de urea cíclico de 5 o 6 miembros de fórmula (IV)



en la que

$R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $C_1$ - $C_6$  no sustituido,

$R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  o fenilo y  $n$  representa cero o uno.

En el caso de  $n =$  cero forman las valencias libres de carbono un enlace sencillo carbono-carbono con formación de un anillo de cinco miembros.

Se prefiere especialmente el uso de uno o varios derivados de urea cíclicos de fórmula (IV) en la que

$R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $C_1$ - $C_4$  no sustituido,

$R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ , y  $n$  representa cero o uno.

Igualmente se prefiere especialmente el uso de uno o varios derivados de urea cíclicos de fórmula (IV) en la que

$R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $C_1$ - $C_4$  no sustituido,

$R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$  no sustituido y

$n$  representa cero o uno.

Se prefiere muy especialmente el uso de uno o varios derivados de urea cíclicos de fórmula (IV) en la que

$R^4$  y  $R^5$  son iguales y representan metilo, etilo, *n*-propilo, iso-propilo, *n*-butilo, iso-butilo, *terc*-butilo, hidroximetilo, hidroxietilo, metoxi o etoxi,

$R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o metilo, y

$n$  representa cero o uno.

Igualmente se prefiere muy especialmente el uso de uno o varios derivados de urea cíclicos de fórmula (IV) en la que

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son iguales y representan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o *terc*-butilo, por ejemplo, R<sup>6</sup> a R<sup>11</sup> independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o metilo, y

5 n representa cero o uno.

En particular se prefiere el uso de derivados de urea cíclicos de la serie

10 N,N'-dimetilpropilenurea (n.º CAS 7226-23-5), N,N'-dimetiletilenurea (n.º CAS 80-73-9), N,N'-dietilpropilenurea (n.º CAS 30826-85-8), N,N'-dimetil-5,5-dimetilpropilenurea (n.º CAS 30879-82-4), N,N'-di(n-propil)propilenurea (n.º CAS 30826-87-0), N,N'-bis(hidroximetil)propilenurea (n.º CAS 3270-74-4), N,N'-bis(hidroximetil)etilenurea (n.º CAS 136-84-5), N,N'-bis(metoximetil)-etilenurea (n.º CAS 2669-72-9) y N,N'-di(n-butil)etilenurea (n.º CAS 4761-09-5).

15 Es posible realizar el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de uno o varios de los derivados de urea cíclicos mencionados. A este respecto pueden usarse los derivados de urea cíclicos mencionados de manera individual o en mezcla discrecional entre sí. Se prefiere realizar el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de solo uno de los derivados de urea mencionados. En particular se prefiere el uso de N,N'-dimetilpropilenurea, N,N'-dietilpropilenurea, N,N'-dimetiletilenurea y N,N'-di(n-butil)etilen-urea.

20 Los derivados de urea cíclicos mencionados se conocen y pueden adquirirse por ejemplo de la empresa BASF.

En general se usa para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención por mol de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona de fórmula (II) de 10 a 30 moles, preferentemente de 12 a 20 moles al menos de un derivado de urea cíclico.

25 Los derivados de urea cíclicos usados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención sirven como disolvente para la reacción de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona con las aminas de fórmula (III). Se prefiere realizar el procedimiento de acuerdo con la invención exclusivamente en presencia de estos disolventes. Sin embargo es posible para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención usar de manera conjunta otros disolventes tal como por ejemplo N-metilpirrolidona, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, xileno, nitrobenzeno y fenol o mezclas de los mismos.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia al menos de una base. Bases preferentes son fosfato tripotásico, fosfato trisódico, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de sodio así como aminas tal como trietanolamina y dietanolamina o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente hidrogenofosfato de dipotasio y hidrogenofosfato de disodio.

35 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usan en general de 0,5 a 2,5 equivalentes de base, preferentemente de 0,5 a 1 equivalente por átomos de cloro que van a cambiarse en los compuestos de fórmula (II) o bien por mol de ácido clorhídrico que va a liberarse.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general en un intervalo de temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general con presión ambiente. Es posible sin embargo también realizar el procedimiento en un intervalo de presión de 500 a 2000 hPa, preferentemente de 800 a 1200 hPa. Por presión ambiente ha de entenderse una presión del aire en el intervalo de aproximadamente 925 hPa a 1070 hPa.

50 En general se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que se dispone al menos uno de los derivados de urea cíclicos que actúan como disolvente, entonces se añaden al 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona y al menos un compuesto (IIIa) y/o (IIIb) y a continuación se añade la base. Tras finalizar la reacción se procesa la mezcla de reacción de manera habitual. El procesamiento se realiza de manera conocida haciéndose precipitar la 1,4-difenilamino-5,8-dihidroxiantraquinona de fórmula (I) formada del medio de reacción. La precipitación puede completarse mediante adición al menos de un disolvente polar, por ejemplo aquellos de la serie de los alcoholes, preferentemente metanol. A continuación puede aislarse el colorante de fórmula (I) de manera habitual, por ejemplo mediante filtración a través de un filtro de vacío o un filtro-prensa. Para la purificación posterior puede lavarse el colorante aislado con agua y/o disolventes polares, preferentemente con agua y metanol. Después se seca el colorante habitualmente, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 100 °C y con una presión en el intervalo de 100 a 130 hPa.

60 Las impurezas de productos secundarios indeseados siguen estando disueltos en la lejía madre durante la realización del procedimiento de acuerdo con la invención y se separan casi completamente durante el aislamiento por medio de filtración y lavado del residuo mediante desplazamiento de la lejía madre.

65 El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona los compuestos de fórmula (I) en muy buen rendimiento del 95 al 100 %, preferentemente >95 %, a este respecto asciende el contenido de impurezas mediante aminas de

fórmulas (IIIa) y/o (IIIb) a menos de 600 ppm, preferentemente a menos de 300 ppm.

Preferentemente sirve el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de fórmula (I) en la que  $R^1$  y  $R^2$  son iguales y representan cada uno de ellos n-butilo, iso-butilo o *tert*-butilo, en particular para la preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona (Solvent Green 28, n.º CAS 4851-50-7, n.º EINECS 225-443-9). Los compuestos de fórmula (I) representan colorantes valiosos para la coloración transparente y con cubrición de plásticos tal como poliestireno, poliamida, policarbonato (PC), polietileno, poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(butilato de etileno) así como poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y combinaciones de ABS-PC. Pueden usarse tanto para la coloración en masa como también para la coloración giratoria de los plásticos mencionados.

Los compuestos de fórmula (I), en particular de la 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona así preparada sirven para la coloración de plásticos en la masa.

Por coloración en masa se entienden en este sentido en particular procedimientos en los que el colorante se introduce en la masa de plástico fundida, por ejemplo con ayuda de una prensa extrusora, o en el que el colorante se añade ya a componentes de partida para la preparación del plástico, por ejemplo monómeros de la polimerización.

Los plásticos especialmente preferentes son poliestireno, poliamida, policarbonato (PC), polietileno, poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(butilato de etileno) así como poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y combinaciones de ABS-PC.

Sorprendentemente se caracterizan los compuestos de fórmula (I) preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular la 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona preparada de acuerdo con la invención, por una brillantez de color mejorada y una intensidad de color mejorada.

El colorante 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona (Solvent Green 28), puede prepararse con el procedimiento de acuerdo con la invención con una brillantez de 0,3 a 0,8 dC, preferentemente de 0,4 a 0,7 dC, medida según la norma DIN EN ISO 11664-4, y/o una intensidad de color del 100 al 110 %, preferentemente del 105 al 109 %, medida según la norma DIN 55986 y DIN EN ISO 11664-4.

Los siguientes ejemplos explicarán la presente invención sin limitar ésta sin embargo a los mismos. Todas las indicaciones de porcentaje se refieren al peso, siempre que no se indique lo contrario.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona (de manera análoga al documento EP-A 1 074 586, no de acuerdo con la invención)

En un reactor de vidrio se dispusieron bajo transferencia de nitrógeno 100 g (1010 mmol) de N-metilpirrolidona y se calentaron hasta 70 °C. Después se añadieron 20 g (134 mmol) de *p-tert*-butilanilina. A continuación se añadieron 17 g (44 mmol) de 5,8-dicloro-1,4-dihidroxiantraquinona (artículo técnico, al 80 %) y 15,7 g (110,5 mmol) de hidrogenofosfato de sodio y la mezcla de reacción se calentó hasta 150 °C. A esta temperatura se agitó la mezcla de reacción durante 3 horas y después se calentó hasta 180 °C y a esta temperatura se agitó durante otras 10 horas. Tras finalizar la reacción se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se añadieron 30 g de metanol. Esta mezcla se agitó a 80 °C durante una hora. Tras el enfriamiento hasta 50 °C se filtró a través de un filtro de vacío. La torta de filtro se lavó en primer lugar con 450 g de metanol caliente y entonces se lavó con 1500 ml de agua caliente. El producto aislado y lavado se secó entonces en un armario de secado a vacío a 70 °C y 150 hPa. Rendimiento 22 g (93,5 % de la teoría)

### Ejemplo 2

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona (de manera análoga al documento EP-A 1 074 586, no de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (680 mmol) de 1,2-diclorobenceno. Rendimiento 23 g (98 % de la teoría)

### Ejemplo 3

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiantraquinona (de manera análoga al documento EP-A 1 074 586, no de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (551 mmol) de 1,2,4-triclorobenceno.  
Rendimiento 22,6 g (96,1 % de la teoría)

#### 5 **Ejemplo 4**

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de manera análoga al documento EP-A 1 074 586, no de acuerdo con la invención)

10 La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (813 mmol) de nitrobenzono.  
Rendimiento 22,2 g (94,7 % de la teoría)

#### **Ejemplo 5**

15 Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (781 mmol) de N,N'-dimetilpropileno urea.  
20 Rendimiento 23,1 g (98,5 % de la teoría)

#### **Ejemplo 6**

25 Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (877 mmol) de N,N'-dimetiletileno urea.  
Rendimiento 23 g (98 % de la teoría)

#### 30 **Ejemplo 7**

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

35 La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (515 mmol) de N,N'-di(n-butil)etilen urea.  
Rendimiento 22,8 g (97 % de la teoría)

#### **Ejemplo 8**

40 Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (658 mmol) de N,N'-di(etil)propileno urea.  
Rendimiento 22,9 g (97,5 % de la teoría)

#### 45 **Ejemplo 9**

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

50 La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (781 mmol) de N,N'-dimetilpropileno urea y los 15,7 g de hidrogenofosfato de disodio se sustituyeron por 19,2 g (110 mmol) de hidrogenofosfato de dipotasio.  
Rendimiento 23,1 g (98,5 % de la teoría)

#### 55 **Ejemplo 10**

Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

60 La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (877 mmol) de N,N'-dimetiletileno urea y los 15,7 g de hidrogenofosfato de disodio se sustituyeron por 19,2 g (110 mmol) de hidrogenofosfato de dipotasio.  
Rendimiento 22,9 g (97,5 % de la teoría)

#### **Ejemplo 11**

65 Preparación de 1,4-bis(4-*tert*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (781 mmol) de N,N'-dimetilpropilenurea y los 15,7 g de hidrogenofosfato de disodio se sustituyeron por 11,6 g (110 mmol) de dietanolamina.

5 Rendimiento 23 g (98 % de la teoría)

### **Ejemplo 12**

Preparación de 1,4-bis(4-*terc*-butil-fenilamino)-5,8-dihidroxiatraquinona (de acuerdo con la invención)

10 La reacción y el procesamiento se realizó exactamente tal como se indica en el ejemplo 1, sin embargo se sustituyeron los 100 g de N-metilpirrolidona por 100 g (877 mmol) N,N'-dimetiletilenurea y los 15,7 g de hidrogenofosfato de disodio se sustituyeron por 11,6 g (110 mmol) de dietanolamina.

Rendimiento 22,9 g (97,5 % de la teoría)

15

### **Determinación de la intensidad de color y brillantez:**

Para la determinación de la intensidad de color y la brillantez de las muestras de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 26 se sometió cada muestra a una medición colorística, en cada caso en comparación con el colorante patrón Macrolex® Grün G (n.º CAS 4851-50-7) (producto comercial de la empresa Lanxess Deutschland GmbH), de acuerdo con las instrucciones indicadas a continuación.

20

Un granulado de poliestireno coloreado con el 2 por ciento en peso de dióxido de titanio se secó en un secador de aire circulante a 120 °C durante 4 horas. Se mezclaron 0,5 kg del granulado con el 0,10 por ciento en peso de polvo de colorante. La mezcla se extruyó a 280 °C de temperatura de masa con una prensa extrusora de doble husillo y a continuación se granuló de nuevo. El granulado coloreado se secó a 120 °C durante 4 horas. A partir del granulado secado se prepararon plaquitas de muestra de 4 cm x 6 cm x 0,2 cm en una máquina de moldeo por inyección a 240 °C de temperatura de masa, 10 bar de presión dinámica y 60 °C de temperatura del molde.

25

Tras como muy pronto diez ciclos de moldeo se extrajeron plaquitas de muestra para la medición de color y se dejaron en reposo al menos durante 1 hora a temperatura ambiente.

30

Con un espectrofotómetro d/8° se realizaron mediciones del factor de luminancia de las plaquitas de muestra. La determinación de la intensidad de color y de las distancias de color residual se realizó según la norma DIN 55986, la determinación de la brillantez según la norma DIN EN ISO 11664-4.

35

Los resultados de las pruebas colorísticas para los ejemplos no de acuerdo con la invención y los ejemplos de acuerdo con la invención estén expuestos en la tabla 1.

40

Tabla 1

| Ejemplo | De acuerdo con la invención | Intensidad de color [%] | Brillantez [dC] |
|---------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1       | no                          | 100                     | 0               |
| 2       | no                          | 94                      | -0,4            |
| 3       | no                          | 95                      | -0,3            |
| 4       | no                          | 96                      | -0,4            |
| 5       | sí                          | 109                     | 0,8             |
| 6       | sí                          | 107                     | 0,7             |
| 7       | sí                          | 105                     | 0,5             |
| 8       | sí                          | 105                     | 0,4             |
| 9       | sí                          | 107                     | 0,6             |
| 10      | sí                          | 106                     | 0,6             |
| 11      | sí                          | 107                     | 0,7             |
| 12      | sí                          | 105                     | 0,5             |

### **Conclusión**

Los compuestos preparados de acuerdo con la invención de los ejemplos 5 a 12 presentan de manera continua intensidades de color más altas y brillantez más alta en comparación con los compuestos preparados no de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 4.

45

La intensidad de color y la brillantez son propiedades esenciales de colorantes, que son importantes en cuanto a su idoneidad de aplicación técnica. Cuanto más alta sea la intensidad de color de una muestra, menos colorante debe usarse para la coloración. Cuanto más alta sea la brillantez de color de una muestra, más saturado de color que la coloración se percibe.

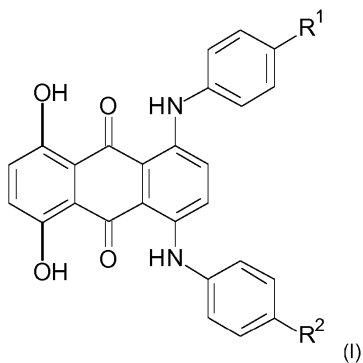
50



# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I)

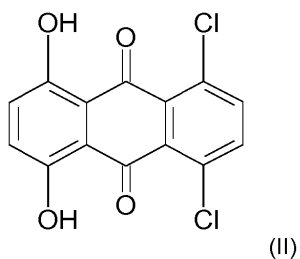
5



en la que

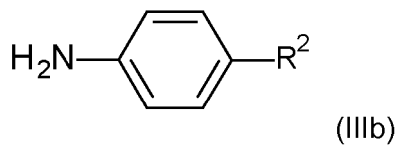
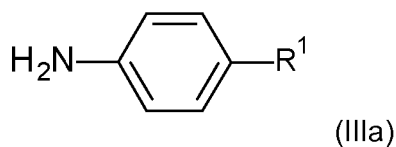
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

10 mediante reacción de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxiantraquinona de fórmula (II)



con al menos un compuesto de fórmulas (IIIa) y/o (IIIb)

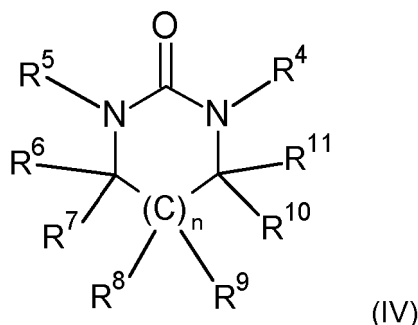
15



20 en las que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado para la fórmula (I),

y al menos una base, **caracterizado por que** se realiza la reacción en presencia de al menos un derivado de urea cíclico de 5 o 6 miembros de fórmula (IV)



en la que

- 5       $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $C_1-C_6$  no sustituido,  $R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o fenilo y  $n$  representa cero o uno.
- 10      2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la fórmula (IV)
- $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos alquilo  $C_1-C_4$  no sustituido,  $R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ , y  $n$  representa cero o uno.
- 15      3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en la fórmula (IV)
- $R^4$  y  $R^5$  son iguales y representan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o *terc*-butilo,  $R^6$  a  $R^{11}$  independientemente entre sí representan cada uno de ellos hidrógeno o metilo, y  $n$  representa cero o uno.
- 20      4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** por mol de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxi-antraquinona de fórmula (II) se usan de 10 a 30 moles, preferentemente de 12 a 20 moles al menos de un derivado de urea cíclico de 5 o 6 miembros de fórmula (IV).
- 25      5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como compuesto de fórmulas (IIIa) y (IIIb) se usan 4-n-butilanilina, 4-isobutilanilina o 4-*terc*-butilanilina.
- 30      6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** por mol de 1,4-dicloro-5,8-dihidroxi-antraquinona de fórmula (II) se usa en total un mol de al menos un compuesto de fórmulas (IIIa) y (IIIb).
- 35      7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la al menos una base se selecciona de la serie de fosfato tripotásico, fosfato trisódico, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de sodio, trietanolamina y dietanolamina.
- 40      8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se realiza a una presión en el intervalo de 500 a 2000 hPa, preferentemente de 800 a 1200 hPa, de manera especialmente preferente a presión ambiente.