



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518892-0 B1



(22) Data do Depósito: 02/12/2005

(45) Data de Concessão: 23/07/2019

(54) Título: COLORANTE DE ANTRAQUINONA E PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DO MESMO E PRODUTO

(51) Int.Cl.: C09B 1/28; C11D 3/42; C09B 69/00.

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2004 US 11/007,453.

(73) Titular(es): MILLIKEN & COMPANY.

(72) Inventor(es): X. MICHAEL HONG; ROBERT L. MAHAFFEY; ERIC B. STEPHENS; RICHARD A. VANDAHM.

(86) Pedido PCT: PCT US2005044111 de 02/12/2005

(87) Publicação PCT: WO 2006/062970 de 15/06/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/06/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES APERFEIÇOADAS DE COLORANTE DE ANTRAQUINONA E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DAS MESMAS. A presente invenção refere-se à composições de colorante de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilenoóxi-substituídas as quais contêm um baixo percentual de impurezas, a um processo para fabricação das composições e também ao uso das composições assim preparadas para coloração de produtos para o consumidor.

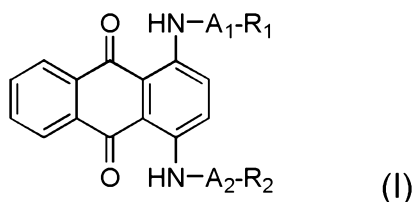
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COLO-RANTE DE ANTRAQUINONA E PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DO MESMO E PRODUTO".

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se à composições de colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-óxi-substituída as quais contêm um baixo percentual de impurezas, a um processo para fazer as composições e também ao uso das composições assim preparadas para coloração de produtos para o consumidor.

Antecedentes da Invenção

[002] Aminoantraquinonas são bem conhecidas para uso como corantes e agentes de coloração para óleos, fármacos, produtos cosméticos, ceras e detergentes. 1,4-diaminoantraquinonas N,N'-dialquileno-óxi-substituídas são usualmente de tonalidade azul, geralmente mais brilhantes do que muitos outros cromóforos azuis e têm boas propriedades de estabilidade desejáveis, especialmente com relação a ambientes alcalinos, calor e luz. A presente invenção refere-se a um colorante contendo compostos tendo a fórmula geral:



em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, polietilenóxi-, polipropilenóxi- ou copolímeros de polietilenóxi-/polipropilenóxi-;

em que o número de unidades de repetição de polietilenóxi-e/ou polipropilenóxi- é menor do que ou igual a 25; ou

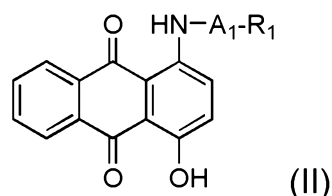
em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]_y-$;

em que M pode ser O ou N e $x = 1 - 5$ e, se M é O, então, $y = 1$ e, se M é N, então, $y = 2$; e

em que R_1 e R_2 representam o grupo terminal da cadeia de

polialquilenóxi e são, independentemente um do outro, selecionados do grupo consistindo em OH, NH₂ e grupos C₁-C₈ alcóxi.

[003] O colorante da presente invenção contém níveis muito baixos de impurezas, as quais são geradas durante o processo para fabricar o colorante. Uma impureza presente em uma quantidade que é menor do que cerca de 1,0% em peso é uma impureza violeta. Essa impureza é representada pela fórmula geral (II):



em que A₁ e R₁ são conforme definido na fórmula geral (I) acima.

[004] Ainda outra impureza presente na composição colorante em uma quantidade que é menor do que cerca de 1,0% em peso é um material preto insolúvel em água e metanol.

[005] Colorantes de 1,4-diaminoantraquinonas N,N'-dialquilenóxi-substituídas são geralmente sintetizados a partir de 1,4-dihidróxiantraquinona (isto é, quinizarina) ou 2,3dihidro-9,10-dihidróxi-1,4-antracenodiona (isto é, leucoquinizarina) ou uma mistura desses dois compostos com aminas adequadas. Por exemplo, a Patente U.S. No. 5.756.844 para Baxter e outros descreve um processo para produção de um concentrado de corante de aminoantraquinona em que quinizarina e/ou seu leuco derivado é deixado reagir com uma mistura de três ou mais aminas alifáticas e em que a reação é realizada na presença de um solvente orgânico, tal como glicol e/ou um glicol éter (tal como monometil éter de dipropileno glicol). A Patente U.S. No. 6.447.591 para Titterington e outros descreve um processo para o preparo de compostos de antraquinona substituídos graxos a partir de uma mistura de leucoquinizarina e quinizarina. A Patente U.S. No. 3.164.449 para Buxbaum e Patente U.S. No. 3.597.254 para Graser e outros descrevem colorantes de antraquinona 1,4-dialquilamino-

substituída e misturas como colorantes de gasolina.

[006] Existem várias desvantagens para fabricação de colorantes de antraquinona de acordo com esses métodos. Por exemplo, várias dessas patentes divulgam que solventes orgânicos e catalisadores podem ser utilizados para o preparo de colorantes. O uso de solventes orgânicos, os quais geralmente são caros e não ambientalmente seguros, usualmente resulta na necessidade de purificação do colorante após síntese de forma a remover os solventes. Adicionalmente, a maioria dos colorantes de antraquinona mencionados nessas patentes são relativamente moléculas de baixo peso molecular e eles são geralmente sólidos em temperatura ambiente. Assim, a maioria dos colorantes divulgados nessas patentes não são solúveis em água em temperatura ambiente, não são miscíveis em água em condições ambiente e não são passíveis de remoção com água (isto é, não mancham).

[007] Outras vias de reação também podem ser usadas para fazer os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilénóxi-substituída descritos na presente invenção. Por exemplo, compostos de 1,4-dihaloantraquinona podem ser tratados com aminas e catalisadores adequados (tal como, por exemplo, cloreto de cobre) para fazer colorantes de aminoantraquinona 1,4-dialifática, conforme descrito na Patente Alemã No. 125,698. Os compostos de aminoantraquinona 1,4-di-substituída podem também ser feitos a partir de 1,4-diaminoantraquinonas através de reação com haletos orgânicos, conforme descrito na Patente Alemã No. 172.464. Adicionalmente, 1,4-ditosilóxi antraquinona pode ser usada para fazer colorantes de 1,4-diaminoantraquinona simétrica e assimétrica, conforme descrito na Patente U.S. No. 4.746.461 para Zielske. Contudo, muitas das matérias primas necessárias para esses processos geralmente não estão prontamente disponíveis. Adicionalmente, muitos desses processos não são econômicos e também não são ambientalmente seguros em virtu-

de dos resíduos químicos produzidos.

[008] Outros colorantes de antraquinona, tais como aminoantraquinonas alifáticas 1,4-dissubstituídas são divulgados na Patente U.S. No. 4.846.846 para Rekers e outros em que antraquinonas foram preparadas a partir de uma mistura de quinizarina, leucoquinizarina e amina em água, seguido por vários procedimentos de purificação. As aminas preferidas são sec-alquil aminas primárias com grupos reativos, tais como -OH, -NH₂ ou -SH, na extremidade das moléculas. Esses colorantes de antraquinona são usados para colorir resinas de poliuretano, particularmente espumas. A Patente U.S. No. 4.137.243 para Farmer descreve colorantes de antraquinona poliméricos com grupos amina terminais de leucoquinizarina e diaminas poliméricas. A leucoquinizarina pode ser gerada *in situ* através de redução de quinizarina com hidrossulfito de sódio. Os colorantes de aminoantraquinona poliméricos, preparados de acordo com os processos das patentes acima, também contêm altos níveis de impurezas, de modo que purificação adicional é necessária para obter colorantes de antraquinona com maior pureza.

[009] Purificação dos colorantes de antraquinona solúveis em água líquidos ou com baixo ponto de fusão usualmente envolve procedimentos de extração e lavagem que consomem tempo que frequentemente requerem solventes orgânicos, os quais geralmente não são ambientalmente seguros. Adicionalmente, esses solventes, tipicamente, não são adequados para uso em muitas aplicações de produtos para o consumidor e remoção completa é requerida. Os solventes orgânicos são, frequentemente, caros e geram resíduos adicionais durante produção dos colorantes de antraquinona. Além disso, algumas das impurezas desses colorantes de antraquinona são frequentemente difíceis de filtrar e geralmente causam desbotamento da cor, desvio de tonalidade e manchas.

[0010] Assim, existe uma necessidade por um colorante o qual pode ser usado em vários produtos para o consumidor (tais como detergentes para a lavagem de roupas sólidos e líquidos e amaciantes de tecido líquidos) que tem baixos níveis de impurezas, que não mancha, que é feito sem o uso de solventes orgânicos e que é feito sem o uso de etapas de filtração e purificação que consomem tempo e caras. Conseqüentemente, um objetivo da presente invenção é proporcionar um colorante de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilenoxi-substituída com quantidades reduzidas de impurezas. Outro objetivo da presente invenção é proporcionar métodos para fazer tais colorantes de antraquinona sem o uso de solventes. Um outro objetivo da presente invenção é usar esses colorantes da invenção para coloração de produtos para o consumidor, tais como detergentes para a lavagem de roupas líquidos e sólidos e amaciantes de tecido líquidos.

Breve Descrição dos Desenhos

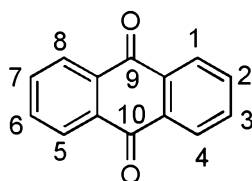
[0011] A Figura 1 é um gráfico mostrando o efeito da impureza violeta sobre o ângulo de matiz.

Descrição da Invenção

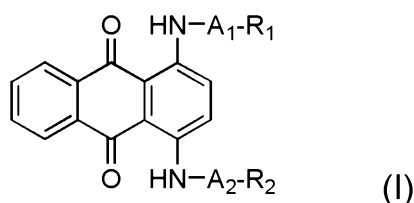
[0012] Todas as patentes US e estrangeiras e pedidos de patente U.S. descritos no presente relatório descritivo são aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[0013] O termo "polialquilenóxi", conforme usado aqui, geralmente se refere a estruturas moleculares contendo as seguintes unidades de repetição: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ e quaisquer combinações das mesmas.

[0014] O termo "antraquinona", conforme usado aqui, geralmente se refere à seguinte estrutura química geral e seqüência de numeração:



[0015] Os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilenóxi-substituída da presente invenção são representados pela fórmula geral (I):



em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, polietilenóxi-, polipropilenóxi- ou copolímeros de polietilenóxi-/polipropilenóxi-;

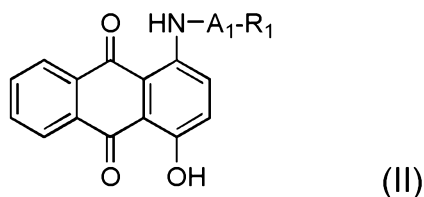
em que o número de unidades de repetição de polietilenóxi- e/ou polipropilenóxi- é menor do que ou igual a 25; ou

em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]_y-$;

em que M pode ser O ou N e $x = 1 - 5$ e, se M é O, então, $y = 1$ e, se M é N, então, $y = 2$; e

em que R_1 e R_2 representam o grupo terminal da cadeia de polialquilenóxi e são, independentemente um do outro, selecionados do grupo consistindo de OH, NH_2 e grupos $\text{C}_1\text{-C}_8$ alcóxi; e

em que o colorante contém menos do que ou igual a cerca de 1,0 por cento em peso de uma impureza representada pela fórmula geral (II):



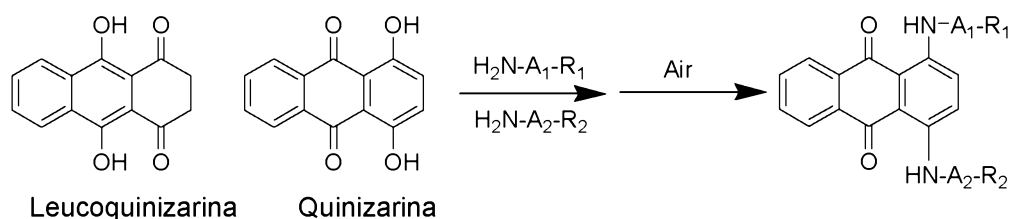
em que A_1 e R_1 são conforme definido acima na fórmula geral (I) e

em que o colorante contém menos do que ou igual a cerca de 1,0 por cento em peso de uma impureza preta insolúvel em água e

álcool.

[0016] Os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-oxi-substituída da invenção são, de preferência, solúveis em água. Mais especificamente, os colorantes são, de preferência, solúveis em água em concentrações as quais proporcionam coloração suficiente para uma aplicação de uso final desejada. Além disso, os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-oxi-substituída da presente invenção são, de preferência, passíveis de remoção com água (isto é, laváveis dos substratos com água) sobre todos os tipos de substratos tais como, por exemplo, pele humana, substratos têxteis, superfícies revestidas (tais como, por exemplo, superfícies pintadas), superfícies cerâmicas, etc. também, os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-oxi-substituída da invenção são geralmente líquidos ou semi-sólidos em condições ambiente. "Semi-sólido" geralmente significa que o colorante é um líquido altamente viscoso ou pode mesmo ser semelhante à pasta e sua temperatura de fusão, se houver, está, tipicamente, abaixo de cerca de 60 °C.

[0017] Os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-oxi-substituída podem ser sintetizados a partir de 1,4-dihidroantraquinona (isto é, quinizarina), 2,3-dihidro-9,10-dihidro-1,4-antracenediona (isto é, leucoquinizarina) ou de uma mistura dos dois componentes com aminas adequadas, conforme ilustrado pela reação a seguir:



[0018] Por várias razões, quando 1,4-dihidroantraquinona é usada como o material de iniciação, geralmente é preferível usar uma mistura de quinizarina e leucoquinizarina. Primeiro de tudo, a reação entre

a quinizarina e aminas primárias alifáticas é, tipicamente, lenta e frequentemente é difícil levar a reação ao término. A reação também tende a gerar um nível indesejável de impurezas. Além disso, a leucoquinizarina é mais cara do que a quinizarina e os leuco produtos formados precisam ser oxidados de forma a criar o produto final. Assim, tipicamente, não é econômico usar leucoquinizarina apenas. Embora a leucoquinizarina possa ser produzida a partir de quinizarina através de redução com agentes de redução (tais como zinco, sais de hidrossulfito, etc.), essa reação de redução extra geralmente aumenta as impurezas no produto final e a purificação, tal como através de filtração, dessas impurezas é difícil. Conseqüentemente, geralmente é preferível usar uma mistura de quinizarina e leucoquinizarina. Mais especificamente, é preferível que a proporção molar de quinizarina para leucoquinizarina em uma mistura de leucoquinizarina e quinizarina seja, de preferência, de cerca de 1 a cerca de 5 e, mais preferivelmente, a proporção é cerca de 1 a 3.

[0019] Muitas aminas ou misturas de aminas polialquilenóxi-substituídas podem ser usadas para reagir com uma mistura de leucoquinizarina e quinizarina para formar os colorantes de antraquinona da presente invenção. É desejável que as aminas sejam aminas primárias. De preferência, a amina polialquilenóxi-substituída é, predominantemente, compreendida de uma amina polietilenóxi-substituída, a qual tende a proporcionar boa solubilidade em água. Contudo, a amina também pode ser uma amina polietilenóxi-polipropilenóxi-substituída. Pode ser desejável que a quantidade de aminas polialquilenóxi-substituídas adicionadas à mistura de reação esteja entre cerca de 100% e cerca de 120% da quantidade estequiométrica requerida e, de preferência, entre cerca de 100% e cerca de 110% da quantidade estequiométrica requerida.

[0020] Existem muitas aminas polialquilenóxi-substituídas comer-

cialmente disponíveis as quais podem ser usadas para a presente invenção. Por exemplo, as amins de polioialquilenóxi incluem amins Jeffamine® (disponíveis da Huntsman Chemical Company de Austin, Texas) podem ser usadas, as quais incluem monoaminas tais como M-600, M-100, M-2005 e M-2070; e diaminas. Exemplos de amins tendo grupos hidroxila incluem dietileno glicol amina e 3-aminopropil dietileno glicol (o qual está disponível da Dixie Chemical Company sob a marca comercial DCA 163). Outros exemplos incluem diaminas polialquilenóxi-substituídas, tais como bis(hidroxialquil)diaminas (incluindo APDEA e APDIPA da Tomah Products, Inc.). Outra série de glicol éter amins primárias da Tomah incluem PA-EGM, PA-EGB, PA-EGH, PA-DEGM, PA-DEGB, PA-PGM, PA-PGB, PA-DPGM e PA-DPGB. Outra série de amins di-primárias da Tomah incluem DPA-DEG, DPA-200E, DPA-400E, DPA-1000E e NDPA-10.

[0021] Os colorantes de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilenóxi-substituída da invenção são, geralmente, sintetizados de acordo com o procedimento descrito abaixo. Contudo, a taxa da reação pode ser afetada, por exemplo, pela temperatura, a amina e a taxa de agitação empregada. O progresso da reação pode ser monitorado através de espectroscopia visível e/ou Cromatografia de Líquido de Elevado Desempenho (HPLC).

[0022] Uma mistura de quinizarina e leucoquinizarina pode ser adicionada a uma amina polialquilenóxi-substituída em um frasco de reação equipado com um agitador, controlador de temperatura e condensador sob atmosfera inerte. A mistura de reação é, então, aquecida para uma temperatura entre cerca de 65 °C e cerca de 120 °C e, de preferência, para uma temperatura entre cerca de 75 °C e cerca de 95 °C sob uma atmosfera inerte. Descobriu-se, tipicamente, que a taxa de reação é muito lenta em temperaturas menores. Contudo, em maiores temperaturas, maiores quantidades de impurezas são geralmente pro-

duzidas.

[0023] A reação de condensação usualmente é terminada na temperatura de reação entre cerca de uma e cerca de vinte horas. Uma vez que a reação de condensação está terminada, vários métodos podem ser empregados para oxidar o produto em sua forma leuco em 1,4-diaminoantraquinona. Um método que pode ser usado para oxidar o produto é borbulhar ar através da mistura de reação em uma temperatura de entre cerca de 60 °C e cerca de 100 °C e, de preferência, entre cerca de 75 °C e cerca de 95 °C. Outros métodos de oxidação podem ser usados, tais como oxidação através de peróxidos, aquecimento em nitrobenzeno ou oxidação através de outros oxidantes orgânicos fracos. Contudo, na maioria dos casos, esses métodos de oxidação não são limpos e tão econômicos quanto o método de oxidação com ar.

[0024] Uma das impurezas formadas durante essa reação, a qual é representada pela fórmula geral (II) é 4-hidróxi antraquinona 1-aminoalquilenóxi-substituída. Essa impureza geralmente é de tonalidade violeta brilhante e tem picos de absorção visíveis a aproximadamente 550 nm e 590 nm em metanol. Quando essa impureza está presente no produto final em níveis maiores do que cerca de 1%, tipicamente, ela afeta o brilho do colorante e sua capacidade de lavagem de substratos, tais como tecidos. Descobriu-se que essa impureza pode ser controlada a um nível de menos do que cerca de 1,0% através de controle das condições de reação usadas para fazer os colorantes de antraquinona. Mais especificamente, o colorante de antraquinona pode ser sintetizado usando um processo que não requer o uso de solventes, tais como solventes polares de ligação à água, incluindo glicerol, etileno glicol, propileno glicol, polióis, etc. Sob essas condições anídricas ou quase anídricas, essa impureza violeta pode ser reduzida para um nível mínimo (isto é, < 1,0%) o qual, tipicamente, não

tem efeito significativo sobre o desempenho dos colorantes de antraquinona.

[0025] Outra impureza presente nos colorantes de antraquinona da invenção, a qual está presente em quantidades substancialmente reduzidas, é um sólido preto insolúvel em metanol e água. Usualmente, o sólido preto insolúvel em água é compreendido de partículas muito finas, as quais podem manchar tecidos e freqüentemente é difícil de remover através de filtração, desse modo, causando problemas de processo. Por exemplo, com o tempo, algumas das impurezas tendem a assentar em tubulações de processamento e no fundo dos recipientes de tambor, formando um acúmulo semelhante a sedimento indesejável. A impureza também tende a obstruir filtros usados na purificação do colorante. Assim, é altamente desejável eliminar ou reduzir essa impureza formada durante a fabricação dos colorantes de antraquinona. Descobriu-se que, quando a reação é controlada conforme descrito aqui, tal como sem o uso de solventes, a impureza sólida preta insolúvel pode ser reduzida para menos do que cerca de 1,0% em peso.

[0026] Adicionalmente, os colorantes de antraquinona da presente invenção geralmente possuem muitas outras propriedades desejáveis e vantajosas para uso em vários produtos para o consumidor. Os colorantes geralmente têm boa fixação a álcalis. Eles podem, tipicamente, ser usados em formulações com elevado pH, tal como onde o pH está entre cerca de 8 e cerca de 13, sem ter problemas de estabilidade. Tais faixas de pH são, freqüentemente, encontradas em detergentes em pó, detergentes líquidos para limpeza pesada, limpadores de superfície rígida, etc. Adicionalmente, esses colorantes de antraquinona podem exibir brilho de cor desejável em virtude da fluorescência do cromóforo de antraquinona. Como tal, esses colorantes de antraquinona podem ser usados para colorir vários produtos para cuidados pessoais, cuidados com o lar e cuidados com tecidos. Por exemplo, os

colorantes podem ser usados para colorir barras de sabão, sabonetes líquidos, amaciantes de tecido, formulações para lavagem de carro, limpadores de vidro, limpadores de vasos sanitários, xampus e semelhantes. Exemplos de formulações detergentes para a lavagem de roupas específicas (granulares e líquidas) as quais podem ser adequadas para uso com a antraquinona da presente invenção são descritos na Patente U.S. comumente cedida No. 5.770.552 para Bruhnke. Exemplos de formulações amaciantes de tecido específicas as quais podem ser adequadas para uso com a antraquinona da presente invenção são divulgados na Pat. U.S. No. 5.770.557 para Bruhnke.

[0027] Os colorantes de antraquinona também podem ser usados em formulações industriais, tais como limpadores industriais para limpeza pesada e detergentes e fertilizantes. Adicionalmente, considera-se que os colorantes da presente invenção podem ser ideais para uso na coloração de materiais termoplásticos (tais como, por exemplo, poliolefina e poliéster) e materiais termocurados (tal como, por exemplo, espuma de poliuretano). Exemplos de formulações termoplásticas específicas as quais podem ser usadas com a antraquinona da presente invenção são descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.640.690; 4.732.570; e 4.812.141 para Baumgartner e outros.

[0028] Exemplos de formulações de termocura específicas as quais podem ser adequadas para uso com a antraquinona da presente invenção são descritos nas Patentes U.S. comumente cedidas Nos. 4.284.729 para Cross e colaboradores e 4.846.846 para Rekers e colaboradores. Em geral, espuma de poliuretano é produzida através de polimerização catalisada dos produtos da reação de polióis e isocianatos. Agentes de sopro presentes dentro da etapa de polimerização proporcionam, tipicamente, a capacidade de fabricação de espuma necessária. Tal reação é bem conhecida pela indústria de poliuretano e tem sido praticada durante muitos anos.

[0029] Também considera-se dentro do escopo da presente invenção que uma grande variedade de cores e tonalidades pode ser obtida através de mistura do colorante de antraquinona da invenção com um ou mais colorantes solúveis em água adicionais. Mistura dos colorantes pode ser prontamente obtida, por exemplo, quando de combinação de colorantes tendo substancialmente características de solubilidade idênticas. Uma classe exemplificativa de colorantes inclui os colorantes Reactint® (disponível da Milliken Chemical de Spartanburg, Carolina do Sul). Os colorantes Reactint® são, geralmente, solúveis ou dispersíveis em água, em temperatura ambiente e podem ser adequadamente misturados com o colorante de antraquinona da presente invenção para obter cores e tonalidades aperfeiçoadas.

Exemplos

[0030] Os exemplos a seguir são proporcionados para fins de ilustração e não devem ser considerados como limitando o escopo da invenção.

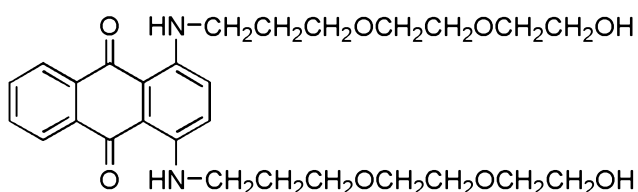
[0031] Todos os valores de cor e valores de absorbância foram medidos usando um espectrofotômetro Beckman DU 650. Geralmente, quanto maior o valor de cor, mais forte o colorante. A impureza violeta, representada pela fórmula geral (II), foi medida através de análise por HPLC sobre um Waters® Alliance 2695 Chromatography System empregando um detector com fileira de fotodiodo Waters® 996. Todos os valores e percentuais são proporcionados baseado em 100 por cento de sólidos, a menos que de outro modo indicado.

[0032] A impureza preta insolúvel em água e metanol foi medida usando o seguinte método: aproximadamente 10 gramas de colorante azul foram diluídos para cerca de 5% em peso com água. A mistura foi, então, agitada durante cerca de 15 minutos e o pH foi ajustado para cerca de < 5,0 com ácido clorídrico concentrado. A mistura foi agitada durante mais 15 minutos e filtrada através de um filtro com tamanho

de um micron pré-pesado. A impureza preta sólida foi lavada com metanol até que o líquido que passa através do filtro estivesse substancialmente incolor. A impureza sólida e o filtro foram deixados secar ao ar durante cerca de 15 minutos e, então, foram secos em um forno a 100 °C durante cerca de 30 minutos. O filtro e a impureza secos foram pesados e o percentual de impureza insolúvel foi calculado.

Exemplo 1

[0033] A um recipiente de reação de vidro de 1 L equipado com um agitador mecânico, sonda de temperatura, condensador refrigerado à água e um tubo de entrada de gás foram adicionados 2- [2-(3-aminopropóxi)etóxi]etanol (291 g), leucoquinizarina (52 g) e quinizarina (152 g). A mistura de reação foi aquecida sob uma atmosfera de nitrogênio para 70 °C, momento no qual a agitação foi iniciada. A mistura de reação foi, então, aquecida para 80 °C. Após aquecimento nessa temperatura durante 4 horas, uma ligeira corrente de ar foi introduzida na mistura de reação e aquecimento a 80 °C foi continuado com a purgação de ar de forma a oxidar a mistura de reação. Após aquecimento durante mais 5 horas, a oxidação estava completa. A mistura de reação foi, então, esfriada para a temperatura ambiente para produzir um colorante de antraquinona azul tendo uma absorbância máxima a 639 nanômetros e um valor de cor de 31,5 (absorbância/g/L em metanol). O colorante continha 0,2% de 1-(3-(2-(2- hidroxietóxi)etóxi)propilamino-4-hidróxiantraquinona (isto é, impureza violeta) e 0,7% de impureza preta insolúvel em água e metanol. A estrutura do colorante de antraquinona é mostrada abaixo:



Exemplo Comparativo 1

[0034] Esse Exemplo Comparativo foi preparado conforme geral-

mente descrito na Patente U.S. comumente cedida No. 4.846.846 para Rekers e outros.

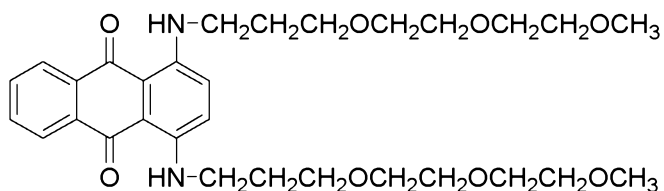
[0035] A um frasco de reação de 1 L com 4 gargalos equipado com um agitador mecânico, termômetro, condensador e entrada de nitrogênio foram adicionados água (172 g), quinizarina (69,08 g), leucoquinizarina (23,16 g) e 2-[2-(3-aminopropóxi)etóxi]etanol 20 (137,38 g). A mistura resultante foi aquecida para 95 °C durante 5 horas sob uma atmosfera de nitrogênio para proporcionar uma mistura azul. A mistura de reação foi, então, oxidada borbulhando ar através da mistura de reação a 80 °C durante 3 horas para proporcionar 398 g de um líquido azul viscoso tendo 55,94% de sólidos, valor de cor (baseado em 55,94% de sólidos) e 17,29 (abs/g/L em metanol) e uma absorbância máxima a 639 nm. Baseado em 100% de sólidos, o colorante continha 1,67% de 1-(3-(2-(2-hidroxietóxi)etóxi)propilamino-4-hidroxiantraqui-nona (isto é, impureza violeta) e 1,73% de impureza preta insolúvel em água e metanol.

[0036] Assim, esses resultados indicam que menos impureza é produzida quando o colorante de antraquinona da presente invenção é feito sem o uso de qualquer solvente, tal como água. Mais especificamente, menos do que cerca de 1,0% da impureza violeta e da impureza preta insolúvel em água e metanol é produzida.

Exemplo 2

[0037] A um frasco de reação de 250 mL com 3 gargalos equipado com um agitador, condensador e controlador de temperatura foram adicionados 3-[2-(2- metóxi)etóxi]propilamina (35,43 g), leucoquinizarina (4,84 g) e quinizarina (14,41 g) sob nitrogênio. A mistura foi aquecida para 95 °C e agitada durante 3 horas. Então, uma amostra foi tomada e o espectro de UV-vis foi verificado para assegurar que a reação estava completa. Então, a mistura de reação foi esfriada para 80 °C e ar foi borbulhado através da mistura de reação para oxidar o

produto na forma leuco durante 2 horas para proporcionar 51,2 g de colorante azul escuro espesso. O colorante tinha um valor de cor de 22,07 (abs/g/L em metanol) e uma absorbância máxima a 639 nm. O colorante continha 0,2% de 1-(3-(2-(2-metóxi)etóxi)propilamino)-4-hidróxiantraquinona (isto é, impureza violeta) e 0,32% de impureza preta insolúvel em água e metanol. A estrutura do colorante de antraquinona é mostrada abaixo:



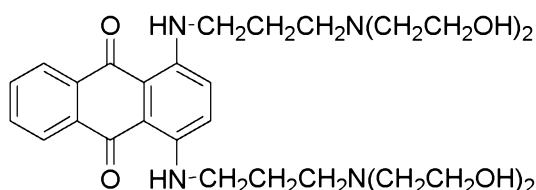
Exemplo Comparativo 2

[0038] A um frasco de reação de 250 mL com 3 gargalos equipado com um agitador, condensador e controlador de temperatura foram adicionados água (36,45 g), leucoquinizarina (4,84 g), quinizarina (14,41 g) e 3-[2-(2-metóxi)etóxi]propilamina (35,43 g) sob uma atmosfera inerte. A mistura de reação foi aquecida para 95 °C durante 5 horas. O término da reação foi confirmado através de absorbância visível da mistura de reação a 592 nm e a 639 nm. Ar foi, então, borbulhado através da mistura a 80 °C durante 3 horas de forma a oxidar o produto leuco para proporcionar 77,17g de um colorante azul escuro. O colorante tinha uma absorbância máxima a 639 nm e um valor de cor de 14,29 (abs/L/g em metanol) com um teor de sólidos de 46,32%. O colorante continha 7,81 % 1-(3-(2-(2-metóxi)etóxi)propilamino)-4-hidróxiantraquinona (isto é, impureza violeta) e 4,68% de impureza preta insolúvel em água e metanol.

[0039] Esses resultados indicam que menos impureza é produzida quando o colorante de antraquinona da presente invenção é feito sem o uso de qualquer solvente, tal como água. Mais especificamente, menos do que cerca de 1,0% da impureza violeta e da impureza preta insolúvel em água e metanol é produzido.

Exemplo 3

[0040] A um frasco de fundo redondo de 500 mL com 3 gargalos equipado com uma haste de agitação, termômetro, condensador e entrada de nitrogênio foram adicionados quinizarina (43,1 g), leucoquinizarina (14,8 g) e 2,2'-[(3-aminopropil)imino]dietanol (100,0 g). A mistura resultante foi aquecida para 90 °C durante 4 horas sob uma atmosfera de nitrogênio para proporcionar uma mistura azul. Após 4 horas a 90 °C, a mistura de reação foi oxidada borbulhando-se ar através da mistura de reação a 80 °C durante 2 horas para proporcionar 120 g de um líquido azul com um valor de cor de 30,0 (abs/g/L em metanol) e uma absorbância máxima a 640 nm. O colorante continha 0,74% de 1-(3-(bis(2-hidróxietil)amino)propilamino-4-hidroxian-traquinona (isto é, impureza violeta) e 0,35% de impureza preta insolúvel em água e metanol. A estrutura do colorante de antraquinona é mostrada abaixo:

Exemplo comparativo 3

[0041] A um frasco de fundo redondo de 500 mL com 3 gargalos equipado com uma haste de agitação, termômetro, condensador e entrada de nitrogênio foram adicionados água (62,7 g), quinizarina (43,1 g), leucoquinizarina (14,8 g) e 2,2'-[(3-aminopropil)imino]dietanol (84,4 g). A mistura resultante foi aquecida para 90 °C durante 4 horas sob uma atmosfera de nitrogênio a fim de proporcionar uma mistura azul. Após 4 horas a 90 °C, a mistura de reação foi oxidada borbulhando ar através da mistura de reação a 80°C durante 2 horas a fim de proporcionar 160 g de um líquido azul com um valor de cor de 20,4 (abs/g/L em metanol) e uma absorbância máxima a 640 nm. O colorante continha 4,34% de 1-(3-(bis(2-hidroxietil)amino)propilamino-4-hidroxiantraquinona (isto é, impureza violeta) e 2,91% de impureza

preta insolúvel em água e metanol.

[0042] Esses resultados indicam que menos impureza é produzida quando o colorante de antraquinona da presente invenção é feito sem o uso de qualquer solvente, tal como água. Mais especificamente, menos do que cerca de 1,0% da impureza violeta e da impureza preta insolúvel em água e metanol é produzido.

Exemplo 4

[0043] Formulações colorantes usadas para produtos para o consumidor, tais como amaciantes de tecido e detergentes para a lavagem de roupas líquidos e sólidos, freqüentemente empregam um colorante de antraquinona na formulação. De forma a ilustrar a redução nas manchas do colorante de antraquinona da invenção com relação ao colorante de antraquinona da técnica anterior, duas formulações colorantes foram preparadas. A Formulação Colorante 1 foi preparada com o colorante de antraquinona da invenção feita de acordo com o processo descrito no Exemplo 1. A Formulação Colorante 2 foi preparada com uma antraquinona da técnica anterior feita de acordo com o processo descrito no Exemplo Comparativo 1. Sua tendência de manchas tecido de algodão foi avaliada conforme descrito abaixo.

[0044] Adjunto de zeólito colorido contendo 6% da respectiva formulação colorante foi incorporado sobre detergente em pó branco a 2,5%. Cada formulação colorante continha cerca de 36% da respectiva antraquinona. O detergente colorido (2,5 g) foi salpicado sobre três retalhos do tecido de algodão branco sobre uma placa. Cinquenta mililitros de água foram lentamente entornados sobre a placa e deixados descansar durante 16 horas. Os retalhos foram, então, enxaguados em água e secos. As manchas das duas formulações foram comparadas a uma amostra de tecido não-manchada e avaliadas usando a Escala Gray para Avaliação de Manchas da American Association of Textile Chemists and Colorists. Essa Escala avalia manchas usando uma

escala de classificação de 1 a 5, com números maiores denotando menos manchas. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Comparação de Manchas sobre Tecido de Algodão

Formulação	Classificação na Escala Gray
Formulação colorante 1	4,0
Formulação colorante 2	3,0

[0045] Os resultados do teste indicam que existe menos mancha dos tecidos quando o colorante de antraquinona da invenção, o qual é feito através do processo da invenção descrito aqui, é adicionado à formulação colorante. Os resultados do teste também ilustram que a antraquinona da invenção é passível de remoção com água, isto é, o colorante pode ser lavado do tecido com água.

Exemplo 5

[0046] O novo processo para síntese do colorante de antraquinona da presente invenção resulta na produção de menos impureza violeta. Essa redução na impureza violeta resulta em um colorante tendo cor mais brilhante, tipicamente, cor azul mais brilhante. Em contraste, colorantes azuis tendo maiores níveis da impureza violeta, tais como aqueles feitos através de processos da técnica anterior, parecem ter mais vermelhidão no corante. Isso é indesejável porque a vermelhidão tende a desbotar o colorante e o colorante parece menos cromático.

[0047] Para ilustrar essa característica desejável da antraquinona da invenção, uma batelada do colorante de antraquinona da invenção foi sintetizado conforme descrito no Exemplo 1 acima. Por comparação, uma batelada do colorante de antraquinona da técnica anterior foi sintetizado conforme descrito no Exemplo Comparativo 1 acima. O ângulo de matiz dos colorantes foi determinado usando um Gretag-MacBeth™ Color-Eye 7000A. O ângulo de matiz é, tipicamente, uma medida da tonalidade de uma cor. Os resultados de teste mostram que

o colorante de antraquinona da invenção exibiam um ângulo de matiz de cerca de 241,5°, enquanto que o colorante da técnica anterior exibia um ângulo de matiz de cerca de 244,3°. Assim, o colorante da técnica anterior exibia mais de uma tonalidade vermelha, o que é menos desejável, quando comparado com o colorante da presente invenção.

[0048] Para ilustrar esse efeito, uma batelada de colorante de antraquinona da invenção foi intencionalmente misturado com quantidades crescentes da impureza violeta. O efeito sobre o ângulo de matiz é mostrado na Tabela 2 e na Figura 1. Os resultados ilustram que, através de aumento da quantidade de impureza violeta presente no colorante, o colorante exibe mais de um fundido vermelho. Conforme mencionado anteriormente, esse efeito é indesejável porque a tonalidade azul desejada é mais desbotada e menos cromática do que o colorante sem a impureza.

Tabela 2 - Efeito da Impureza Violeta sobre o Ângulo de Matiz

Impureza percentual	Ângulo de matiz
0,0	242,2
0,2	242,8
0,4	243,5
0,6	243,6
0,8	244,2
1,0	244,5
1,4	245,6
1,6	245,8

Exemplo 6

[0049] Um artigo de espuma de poliuretano colorida padrão foi feito similar ao processo descrito na Patente U.S. No. 4.846.846 para Rekers e outros. Os componentes empregados na formulação da espuma são como segue (php = partes por cem partes de polioli):

<u>Componente</u>	<u>Quantidade</u>
F3022 Polyol	100 partes
Água	4,53 php
DABCO TL (catalisador, disponível da Air Products)	0,15 php
DABCO T10 (catalisador, disponível da Air Products)	0,30 php
L520 Silicone (da Witco)	1,0 php
Diisocianato de tolueno 80/20*	43,6 php
Mistura de colorante	1,0 php

*Diisocianato de tolueno 80/20 é uma mistura de isômeros contendo 80% de diisocianato de 2,4-tolueno e 20% de diisocianato de 2,6-tolueno.

[0050] A mistura de colorante consistia em 0,2 php do colorante de antraquinona da invenção (feito de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1) e 0,8 php de um colorante amarelo (Reactint® Yellow X15, disponível da Milliken Chemical of Spartanburg, Carolina do Sul).

[0051] Os componentes acima foram combinados e misturados juntos dentro de um vaso de reação, a reação criou uma bolha "saudável" (indicando gelificação e equilíbrio de sopro) e o recipiente foi, então, exposto a 185°C (gerado dentro de um forno de microondas para simular a história de calor real encontrada em um nível de produção industrial) durante cerca de 10 minutos. Um artigo de espuma de poliuretano foi, assim, produzido.

[0052] O artigo de espuma foi, então, dividido ao meio e avaliado com relação à cor usando um Espectrofotômetro Hunter Ultrascan XE. O artigo de espuma exibiu um C* (croma) de 45,54.

Exemplo Comparativo 6

[0053] Um artigo de espuma de poliuretano ("Espuma 2") foi pro-

duzido de acordo com o processo descrito no Exemplo 6 acima, exceto que a mistura de colorante foi modificada. A mistura de colorante consistia em 0,2 php de colorante azul (feito de acordo com o procedimento descrito no Exemplo Comparativo 1) e 0,8 php de colorante amarelo (Reactint® Yellow X15, disponível da Milliken Chemical of Spartanburg, Carolina do Sul).

[0054] O artigo de espuma resultante foi dividido ao meio e avaliado com relação à cor usando um Espectrofotômetro Hunter Ultrascan XE. O artigo de espuma exibia um C* (croma) de 43,96.

[0055] O artigo de espuma do Exemplo 6 exibia um maior valor de C* do que o artigo de espuma do Exemplo Comparativo 6. Assim, uma vez que maiores valores de C* são característicos de cores mais brilhantes, os resultados do teste ilustram que uma cor verde mais brilhante pode ser obtida usando o colorante de antraquinona da presente invenção. Esses resultados ainda ilustram que o colorante de antraquinona da invenção pode ser combinado com sucesso com outros colorantes solúveis em água para obter uma variedade de tonalidades e cores.

[0056] Assim, foi ilustrado que o colorante de antraquinona da invenção feito sem o uso de solventes ou purificação resulta em níveis menores de impureza. Conforme mencionado anteriormente, níveis reduzidos de impureza são desejáveis porque eles exibem menos manchas sobre substratos, tais como substratos de tecido. Os níveis reduzidos de impureza também são vantajosos uma vez que foi mostrado que altos níveis de impureza resultam em um colorante tendo uma fundição vermelha, o que torna o colorante de antraquinona azul desbotado e menos cromático. Quando de combinação do colorante de antraquinona com outros colorantes, cores e tonalidades mais brilhantes podem ser obtidas. Conseqüentemente, o colorante de antraquinona da presente invenção pode ser incorporado em vários produ-

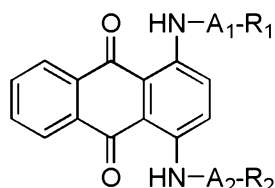
tos para cuidados pessoais, cuidados com o lar e cuidados com tecidos (tais como, por exemplo, detergentes para lavagem de roupas líquidos e sólidos e amaciantes de tecido líquidos), bem como em produtos termoplásticos e materiais de termocura (tais como artigos de espuma de poliuretano).

[0057] Além disso, aqueles versados na técnica apreciarão que a descrição precedente é à guisa de exemplo apenas e não se destina a limitar o escopo da invenção descrita nas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Colorante compreendendo:

a) um composto tendo a fórmula (I):



em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, polietilenóxi-, polipropilenóxi- ou copolímeros de polietilenóxi-/polipropilenóxi-;

em que o numero de unidades de repetição de polietilenóxi- e/ou polipropilenóxi- é menor do que ou igual a 25; ou

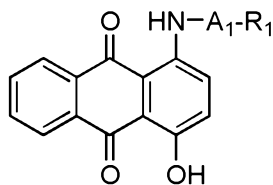
em que A_1 e A_2 são, independentemente um do outro, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]_y-$

em que M pode ser O ou N e $x = 1 - 5$ e, se M é O, então, $y = 1$ e, se M é N, então, $y = 2$;

e em que R_1 e R_2 representam o grupo terminal da cadeia de polialquilenóxi e são, independentemente um do outro, selecionados do grupo consistindo em OH, NH_2 e grupos $\text{C}_1\text{-C}_8$ alcóxi;

caracterizado pelo fato de que compreende, ainda:

b) uma impureza tendo a fórmula (II):



em que A_1 e R_1 são conforme definido acima na fórmula (I) e em que a impureza está presente em uma quantidade que é menor do que 1,0% em peso; e

c) uma impureza preta insolúvel em água e metanol, em que a impureza está presente em uma quantidade que é menor do que 1,0% em peso.

2. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o colorante é 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquileno-2,3,9,10-tetraóxido-substituída.

3. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é solúvel em água.

4. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impureza tendo a fórmula (II) é 4-hidróxi-antraquinona 1-aminoalquileno-2,3,9,10-tetraóxido-substituída.

5. Colorante de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a impureza tendo a fórmula (II) é 1-(3-(2-(2-hidroxietóxi)etóxi)propilamino)-4-hidroxiantraquinona.

6. Colorante de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a impureza tendo a fórmula (II) é 1-(3-(2-(2-metoxietóxi)etóxi)propilamino)-4-hidroxiantraquinona.

7. Colorante de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a impureza tendo a fórmula (II) é 1-(3-(bis(2-hidroxietil)amino)propilamino)-4-hidroxiantraquinona.

8. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante exibe um ângulo de matiz entre 242,0 e 244,5.

9. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é misturado com pelo menos um colorante solúvel em água adicional.

10. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um detergente líquido para a lavagem de roupas.

11. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um detergente granular para a lavagem de roupas.

12. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um amaciante líquido.

do para tecidos.

13. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um material de termo-cura.

14. Colorante de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um artigo de espuma de poliuretano.

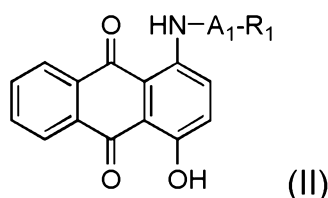
15. Colorante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o colorante é incorporado em um material termoplástico.

16. Processo para a fabricação de um colorante, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) combinação de 2,3-dihidro-9,10-dihidróxi-1,4-antracenodiona; 1,4- dihidroxiantraquinona; e uma amina polialquilenóxi-substituída em uma mistura;

b) início de uma reação de condensação da mistura através de agitação e aquecimento da mistura para uma temperatura entre 65 °C e 120 °C para formar um produto da condensação; e

c) oxidação do produto da condensação para formar um colorante de 1,4-diaminoantraquinona N,N'-dialquilenóxi-substituída, em que o colorante contém menos do que 1,0% de uma impureza violeta de fórmula geral (II):



em que A_1 é $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x]_y-$

em que M pode ser O ou N e $x = 0 - 5$ e, se M é O, então, $y = 1$ e, se M é N, então, $y = 2$;

e R_1 representa o grupo terminal da cadeia de polialquilenóxi e é selecionado do grupo consistindo em OH, NH_2 e grupos $\text{C}_1\text{-C}_8$

alcóxi,

e menos do que 1,0% de uma impureza preta insolúvel em água e metanol; e em que o processo é feito sem o uso de solventes.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a reação de condensação da etapa (b) ocorre em uma atmosfera inerte.

18. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a proporção molar de 1,4-dihidroxiantraquinona para 2,3-dihidro-9,10-dihidróxi-1,4-antracenodiona é de 1 a 5.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a proporção molar de 1,4-dihidroxiantraquinona para 2,3-dihidro-9,10-dihidróxi-1,4-antracenodiona é de 1 a 3.

20. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a amina polialquilenóxi-substituída da etapa (a) é uma amina polietilenóxi-substituída.

21. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a amina polialquilenóxi-substituída da etapa (a) é uma amina polietilenóxi-polipropilenóxi-substituída.

25. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a amina polialquilenóxi-substituída da etapa (a) é selecionada do grupo consistindo de dietileno glicol aminas, aminopropil dietileno glicol aminas, diaminas polialquilenóxi-substituídas e aminas primárias de glicol éter.

23. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a amina polialquilenóxi-substituída é adicionada à mistura em uma quantidade entre 100% e 120% da quantidade estequiométrica requerida.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a amina polialquilenóxi-substituída é adicionada à mistura em uma quantidade entre 100% e 110% da quantidade es-

tequiométrica requerida.

25. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a reação de condensação da etapa (b) é realizada em uma temperatura entre 75 °C e 95 °C.

26. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a reação de condensação da etapa (b) é realizada entre 1 e 20 horas.

27. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a etapa de oxidação da etapa (c) é obtida borbulhando-se ar através da mistura de reação em uma temperatura de entre 60 °C e 100 °C.

28. Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a etapa de oxidação (c) é obtida em uma temperatura de entre 75 °C e 95 °C.

29. Produto, caracterizado pelo fato de ser obtido pelo processo como definido na reivindicação 16.

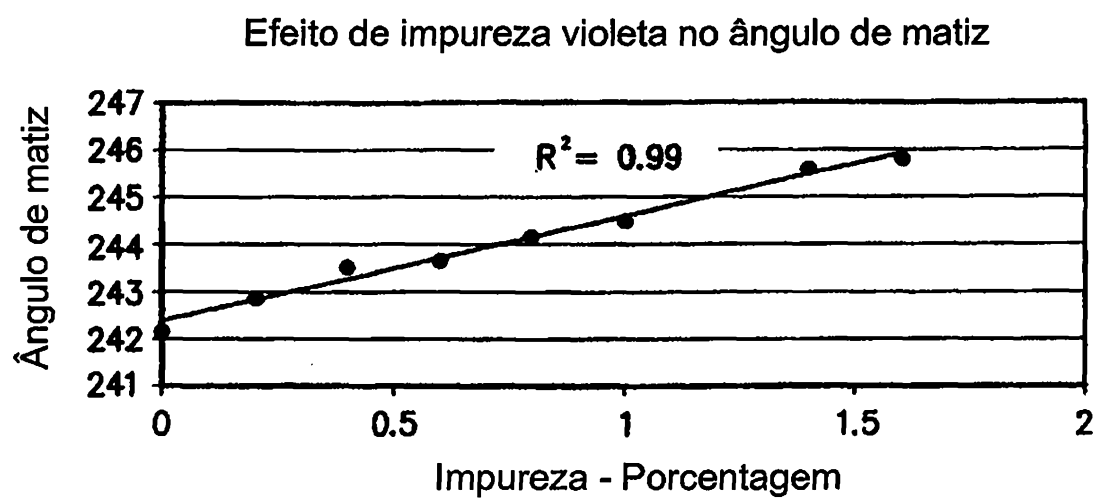


FIG 1