(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0035163**

(51)[8] **C09B 69/10**; C11D 3/40; C09D 11/328 (13) **B**

(21) 1-2018-01935 (22) 02/11/2016
(86) PCT/EP2016/001814 02/11/2016 (87) WO2017/076496 11/05/2017
(30) 15 003 146.6 03/11/2015 EP
(45) 25/04/2023 421 (43) 27/08/2018 365A
(73) ARCHROMA IP GMBH (CH)
Neuhofstrasse 11, 4153 Reinach, Switzerland
(72) NUSSER, Rainer (DE).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) THUỐC NHUỘM MÀU POLYME DỰA TRÊN POLY(AMIDOAMIN), PHƯƠNG PHÁP TẠO RA THUỐC NHUỘM MÀU NÀY, CHẾ PHẨM VÀ VẬT PHẨM SẢN XUẤT CHỨA THUỐC NHUỘM MÀU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm màu có công thức (I):

A-B-C
(I)

trong đó A có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị một bao gồm nhóm mang màu; B có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị hai được chọn từ một tập hợp bao gồm các nhóm thơm, dị vòng thơm, vòng béo và béo chứa từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, tùy ý được thế; và C có nghĩa là gốc của hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, trong đó C được liên kết với B thông qua nguyên tử nitơ của nhóm amino, trong đó hợp chất này là poly(amidoamin). Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu này, và chế phẩm và vật phẩm sản xuất chứa thuốc nhuộm màu này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm màu bao gồm gốc poly(amidoamin), phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu này, chế phẩm chứa thuốc nhuộm màu này và các vật phẩm sản xuất khác nhau chứa thuốc nhuộm màu hoặc chế phẩm nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã được biết là có thể làm giảm các đặc tính nhuộm của chất màu phản ứng bằng cách cho chúng phản ứng với các polyme thích hợp. Các chất màu polyme tạo ra có thể, ví dụ, được sử dụng để nhuộm các chất tẩy. Do các đặc tính nhuộm giảm, nên các chất màu polyme chỉ nhuộm duy nhất chất tẩy mà không nhuộm, ví dụ, vải dệt cần được làm sạch bằng các chất tẩy nêu trên. Các chất màu polyme minh họa có thể được dựa trên nhiều loại polyme như poly(oxyalkylen) ví dụ như được bộc lộ trong tài liệu EP 0864617, hoặc các polyete polyol ví dụ như được bộc lộ trong tài liệu WO 2009/030344, hoặc polyglyxerol như được bộc lộ trong tài liệu WO 2009/030344.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Việc cung cấp các chất màu để nhuộm, ví dụ các chất tẩy là nhu cầu rõ ràng trong công nghiệp.

Mục đích này đã đạt được nhờ các chất màu polyme dựa trên hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, trong đó hợp chất này là poly(amidoamin).

Cụ thể, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm màu có công thức (I):

A-B-C

(I)

trong đó, trong công thức (I)

A có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị một bao gồm một hoặc nhiều nhóm mang màu như

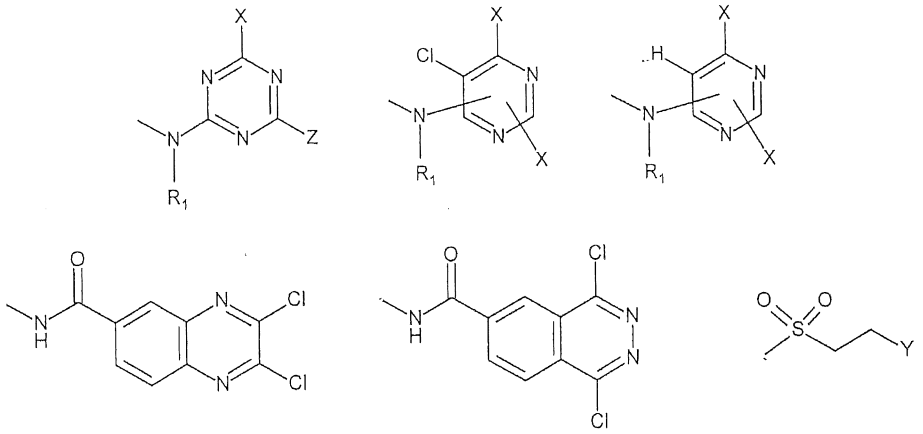
sau: azo, phức hợp azo kim loại, phtaloxyanin, anthraquinon, aza[18]annulen, phức hợp formazan-đồng, triphenodioxazin, nitroso, nitro, diarylmetan, triarylmetan, xanten, acridin, methin, thiazol, indamin, azin, oxazin, thiazin, chinolin, indigoit, indophenol, lacton, aminoketon, hydroxyketon, và stilben;

B có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị hai trong đó A-B có nghĩa là gốc của chất màu phản ứng và B là gốc bao gồm nhóm được chọn từ dihalogenotriazin, dihalogenopyrimidin, trihalogenopyrimidin, dihalogenoquinoxalin, dihalogenophtalazin, sulfatoetylsulfon, cloetylsulfon, vinylsulfon, α-halogenoacrylamit, và α,β-dihalogenopropionylamit; và

C có nghĩa là gốc của hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, trong đó C được liên kết với B thông qua nguyên tử nitơ của nhóm amino, trong đó hợp chất này là poly(amidoamin), trong đó khối lượng phân tử trung bình M_w của poly(amidoamin) này là nằm trong khoảng từ 1000 đến 1.000.000 g/mol, tốt hơn từ 1000 đến 500.000 g/mol, khối lượng phân tử này được xác định bằng cách sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng tĩnh.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, trong đó chất màu phản ứng A-B được phản ứng với poly(amidoamin) để thu được thuốc nhuộm màu A-B-C nêu trên.

Theo một phương án, B trong chất màu phản ứng A-B được chọn từ



trong đó, hóa trị tự do biểu diễn liên kết từ B sang A, và

trong đó

R_1 được chọn từ H hoặc nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế; R_1 tốt hơn là

H;

X được chọn từ F hoặc Cl;

khi X là Cl, Z được chọn từ –Cl, $-NR_2R_3$, $-OR_2$;

khi X là F, Z được chọn từ $-NR_2R_3$;

R_2 và R_3 được chọn độc lập từ H, các nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế và aryl được thế hoặc không được thế, tốt hơn là trong đó các nhóm aryl này là phenyl và tốt hơn là được thế bằng một hoặc nhiều trong số $-SO_3H$ hoặc $-SO_2CH_2CH_2Y$, và tốt hơn trong đó các nhóm C_{1-10} alkyl này là metyl hoặc etyl;

Y là nhóm bất kỳ mà có thể tách ra được nhờ kiềm.

Theo một phương án, một đương lượng của chất màu phản ứng A-B được phản ứng với 0,25 đến 4 đương lượng của poly(amidoamin).

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa thuốc nhuộm màu được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc được tạo ra bằng phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, và dung môi được chọn từ nhóm gồm nước, dung môi hữu cơ phân cực, hoặc hỗn hợp của nước và dung môi hữu cơ phân cực.

Theo một phương án, dung môi bao gồm nước hoặc là nước.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến vật phẩm sản xuất, chứa thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc chứa thuốc nhuộm màu được tạo ra bằng phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, hoặc chứa chế phẩm được xác định theo khía cạnh thứ ba.

Theo một phương án, vật phẩm sản xuất được chọn từ nhóm gồm tác nhân làm sạch, mực, bút chì màu, hoặc vật ghi.

Theo một phương án, tác nhân làm sạch được chọn từ các chất tẩy và chất làm mềm.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế bộc lộ việc sử dụng thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc sử dụng thuốc nhuộm màu được tạo ra theo phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, hoặc sử dụng chế phẩm như được xác định theo khía cạnh thứ ba, để nhuộm hoặc để nhuộm tác nhân làm sạch,

bút chì màu, hoặc vật ghi.

Theo một phương án, tác nhân làm sạch nêu trên là chất tẩy hoặc chất làm mềm.

Trong phần dưới đây, tất cả các thuật ngữ trong dấu ngoặc kép được sử dụng theo nghĩa của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm màu có công thức I:

A-B-C

(I)

trong đó, trong công thức (I)

A có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị một bao gồm một hoặc nhiều nhóm mang màu như sau: azo, phức hợp azo kim loại, phtaloxyanin, anthraquinon, aza[18]annulen, phức hợp formazan-đồng, triphenodioxazin, nitroso, nitro, diarylmetan, triarylmetan, xanten, acridin, methin, thiazol, indamin, azin, oxazin, thiazin, chinolin, indigoit, indophenol, lacton, aminoketon, hydroxyketon, và stilben;

B có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị hai trong đó A-B có nghĩa là gốc của chất màu phản ứng và B được chọn từ gốc bao gồm nhóm được chọn từ dihalogenotriazin, dihalogenopyrimidin, trihalogenopyrimidin, dihalogenoquinoxalin, dihalogenophtalazin, sulfatoetylsulfon, cloetylsulfon, vinylsulfon, α-halogenoacrylamit, và α,β-dihalogenopropionylamit; và

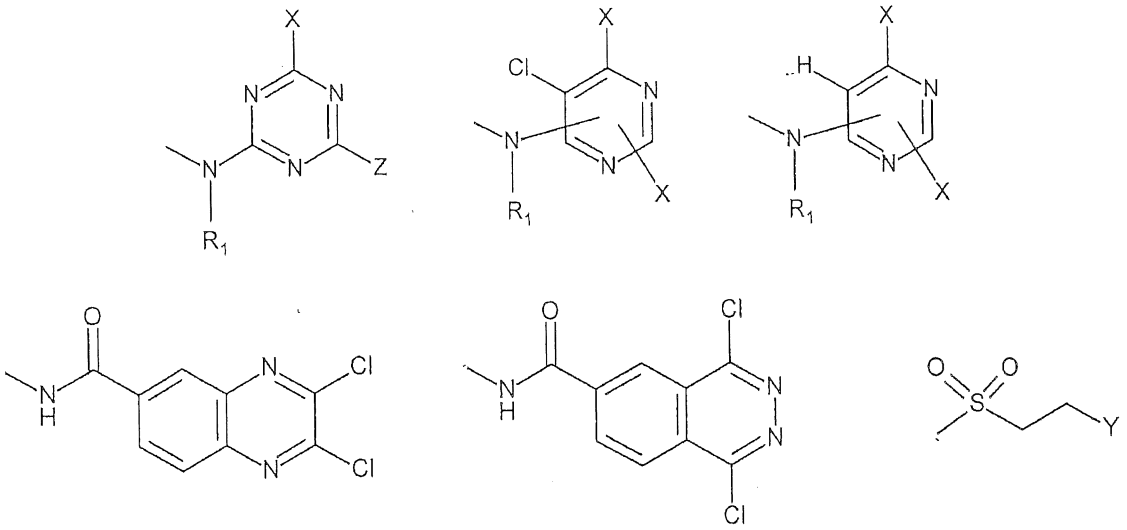
C có nghĩa là gốc của hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, trong đó C được liên kết với B thông qua nguyên tử nitơ của nhóm amino, trong đó hợp chất này là poly(amidoamin), trong đó khối lượng phân tử trung bình M_w của poly(amidoamin) này là nằm trong khoảng từ 1000 đến 1.000.000 g/mol, tốt hơn từ 1000 đến 500.000 g/mol, khối lượng phân tử này được xác định bằng cách sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng tĩnh.

Thuốc nhuộm màu có công thức (I) có các đặc tính nhuộm màu thích hợp đối với, ví dụ các chất tẩy, tuy nhiên, thể hiện các đặc tính nhuộm màu thấp đối với vải dệt.

Thuật ngữ "B" có nghĩa là hợp chất bất kỳ mà, khi liên kết với A, có khả năng chuyển hợp chất thu được thành chất màu phản ứng A-B.

Theo một phương án, B, khi liên kết với A tạo ra chất màu phản ứng A-B, tức là khi B có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị một trong chất màu phản ứng, thì B được chọn từ gốc bao gồm nhóm được chọn từ dihalogenotriazin, dihalogenopyrimidin, trihalogenopyrimidin, dihalogenoquinoxalin, dihalogenophtalazin, sulfatoetylsulfon, cloetylsulfon, vinylsulfon, α-halogenoacrylamit, và α,β-dihalogenopropionylamit.

Theo một phương án, trong chất màu phản ứng A-B, B được chọn từ



(hóa trị tự do biểu diễn liên kết với A)

trong đó,

R_1 được chọn từ H hoặc nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế; R_1 tốt hơn là H;

X được chọn từ F hoặc Cl;

khi X là Cl, Z được chọn từ –Cl, $-NR_2R_3$, $-OR_2$;

khi X là F, Z được chọn từ $-NR_2R_3$;

R_2 và R_3 được chọn độc lập từ H, nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế và nhóm aryl được thế hoặc không được thế, tốt hơn là trong đó các nhóm aryl này là phenyl và tốt hơn là được thế bằng một hoặc nhiều trong số $–SO_3H$ hoặc $-SO_2CH_2CH_2Y$, và tốt hơn là trong đó các nhóm C_{1-10} alkyl này là metyl hoặc etyl;

Y là nhóm bất kỳ mà có thể tách ra được nhờ kiềm.

Thuật ngữ "các nhóm C_{1-10} alkyl" bao gồm các nhóm mạch thẳng cũng như các nhóm mạch nhánh.

Chất màu phản ứng A-B có thể có màu sắc hoặc sắc thái nhận thấy được bất kỳ.

Theo một phương án, chất màu phản ứng tốt hơn được chọn từ chất màu phản ứng đen chỉ số màu (C.I. = Colour Index) 5, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 2, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 4, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 5, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 7, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 9, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 15, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 19, chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 27, chất màu phản ứng tím chỉ số màu 3, chất màu phản ứng tím chỉ số màu 5, chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 2, chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 23, chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 24, chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 4, chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 13, chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 16, chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 78, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 1, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 3, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 13, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 14, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 17, chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 22 và chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 95. Tuy nhiên, danh sách liệt kê này không loại trừ chất màu phản ứng khác.

Poly(amidoamin) (PAMAM) đã biết trong lĩnh vực và có thể được tạo ra theo các phương pháp đã biết.

Cụ thể, poly(amidoamin) là hợp chất hữu cơ mà bao gồm các nhóm cacbon amit và các nhóm amin bậc nhất và bậc hai. Các nhóm amin cho phép sự hình thành liên kết cộng hóa trị giữa poly(amidoamin) và chất màu phản ứng.

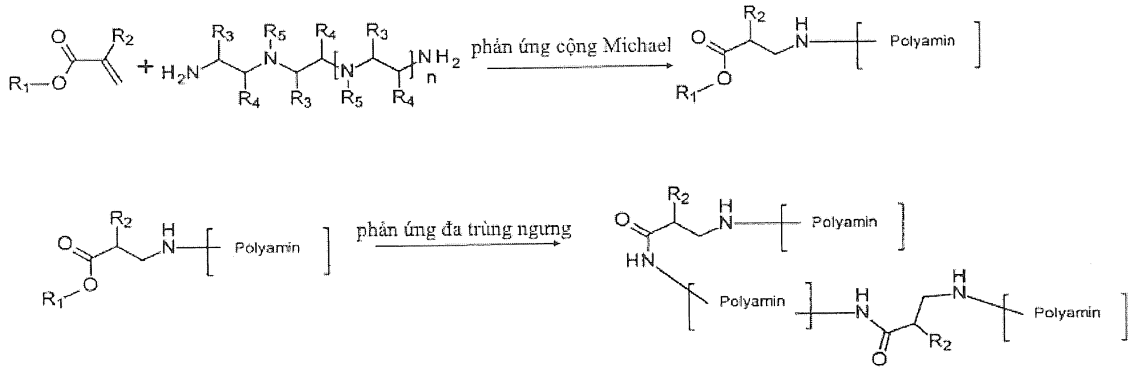
Poly(amidoamin) là sản phẩm phản ứng của amin phân nhánh hoặc không phân nhánh với acrylat hoặc metacrylat trong phản ứng cộng Michael. Sản phẩm tạo ra trong phản ứng cộng Michael này sau đó được cho tiến hành phản ứng đa trùng ngưng.

Poly(amidoamin) được sử dụng trong sáng chế có thể được tạo thành trong phản ứng bao gồm ít nhất hai bước:

Trong bước thứ nhất, amin phân nhánh hoặc không phân nhánh được bổ sung

trong phản ứng cộng Michael vào acrylat hoặc metacrylat. Các amin ưu tiên sử dụng trong phản ứng cộng Michael là dietylen triamin, trietylen tetramin, tetraetylen pentamin, hoặc polyetylen imin.

Bước thứ hai là phản ứng đa trùng ngưng. Trình tự phản ứng được thể hiện theo cách minh họa trong sơ đồ sau:



R_1 đến R_3 độc lập có thể có nghĩa như được xác định ở trên. R_4 và R_5 độc lập có thể có nghĩa như R_1 đến R_3.

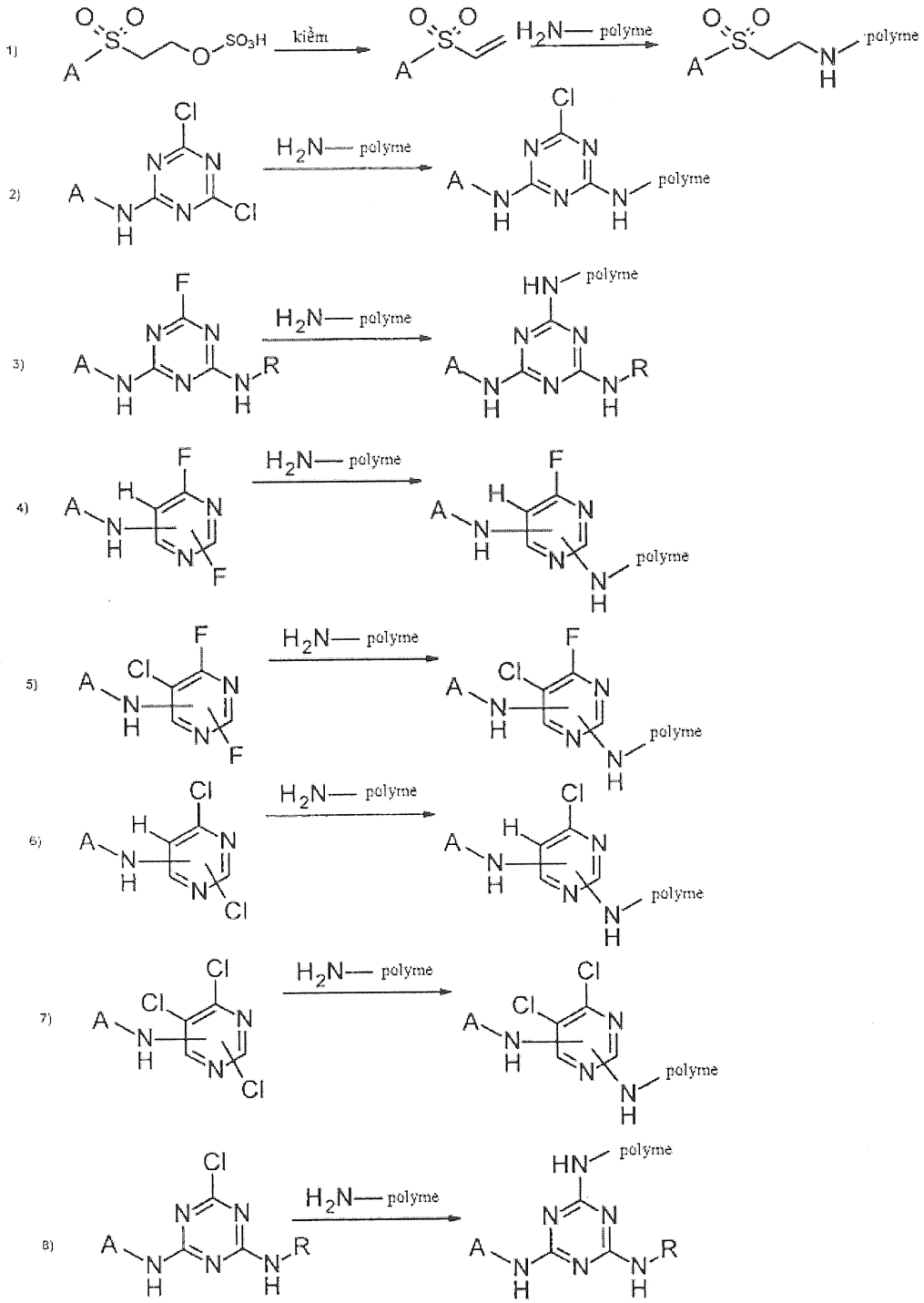
Hợp chất mà gốc C dẫn xuất từ đó có khối lượng phân tử trung bình M_w ít nhất là 1000 g/mol, tốt hơn ít nhất là 10.000 g/mol. Theo một phương án, M_w nằm trong khoảng từ 1000 đến 1.000.000 g/mol, tốt hơn từ 1000 đến 500.000 g/mol. M_w được xác định bằng cách sử dụng tán xạ ánh sáng tĩnh theo các phương pháp đã biết.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, trong đó chất màu phản ứng A-B được phản ứng với hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai để thu được thuốc nhuộm màu A-B-C có công thức (I).

Theo một phương án, một đương lượng của chất màu phản ứng A-B được phản ứng với 0,25 đến 4 đương lượng của hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, tức là poly(amidoamin).

Chất màu polyme thu được điển hình có thể hòa tan được trong nước và/hoặc dung môi hữu cơ phân cực.

Phản ứng này được minh họa trong sơ đồ sau đối với chất màu phản ứng A-B thể hiện 5 neo liên kết phản ứng khác nhau (B) của 8 phản ứng khác nhau từ 1) đến 8) [H_2N-polyme = poly(amidoamin) C]:



Theo một phương án, phản ứng của poly(amidoamin) với chất màu azo tương ứng được thực hiện theo trình tự sau:

Theo một phương án, trong bước thứ nhất, dung dịch nước hoặc thể phân tán của poly(amidoamin) C được cung cấp.

Trong trường hợp nhuộm màu lạnh các neo liên kết phản ứng B [các phản ứng từ 1) đến 5)], dung dịch nước được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 70°C, tốt hơn từ 40 đến 60°C, tốt hơn nữa từ 45 đến 55°C như 50°C.

Trong trường hợp nhuộm màu nóng các neo liên kết phản ứng B [các phản ứng từ 6) đến 8)], dung dịch nước được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 100°C, tốt hơn từ 90 đến 100°C như 95°C.

Sau đó, chất màu phản ứng A-B ở dạng dung dịch nước hoặc thể phân tán được bổ sung theo cách từng giọt trong khi khuấy.

Sau khi đã hoàn thành việc bổ sung theo cách từng giọt, hỗn hợp thu được có thể được khuấy thêm trong thời gian từ 1 đến 2 giờ tạo thành dung dịch nước chứa thuốc nhuộm màu A-B-C.

Thuật ngữ "dung dịch" bao gồm các thuật ngữ như thể phân tán hoặc nhũ tương.

Nếu muốn, theo một phương án, dung môi có thể được loại bỏ bằng cách làm bay hơi và thuốc nhuộm màu A-B-C có công thức (I) có thể được tách. Tuy nhiên, tốt hơn là thuốc nhuộm màu A-B-C có thể được sử dụng ở dạng dung dịch nước trong các ứng dụng sau đó.

Theo một phương án, thuốc nhuộm màu có công thức (I) được cung cấp với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 90% theo khối lượng trong dung dịch nước, căn cứ theo tổng lượng dung dịch nước, hoặc từ 0,1 đến 80% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 70% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 60% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 50% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 40% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 30% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 20% theo khối lượng, hoặc từ 0,1 đến 10% theo khối lượng.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa thuốc nhuộm màu được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc thuốc nhuộm màu được tạo ra theo phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, và dung môi được chọn từ

nhóm gồm nước và dung môi hữu cơ phân cực, hoặc từ hỗn hợp của nước và dung môi hữu cơ phân cực.

Theo một phương án, dung môi bao gồm nước hoặc là nước.

Theo sáng chế, vật phẩm sản xuất có thể được nhuộm màu bằng thuốc nhuộm màu, tức là chất màu polyme như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc được tạo ra bằng phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, hoặc bao gồm chế phẩm được xác định theo khía cạnh thứ ba.

Thuốc nhuộm màu theo sáng chế điển hình có hệ số nhuộm thấp và nhờ đó giảm thiểu hoặc loại trừ sự nhuộm màu trên hầu hết các bề mặt cứng, da, vải và trang thiết bị. Thuật ngữ "nhuộm màu" được sử dụng đồng nghĩa với thuật ngữ "nhuộm". Các thuốc nhuộm màu như vậy thường có thể được làm sạch hết bằng nước lạnh. Thuốc nhuộm màu đặc biệt thích hợp đối với các ứng dụng không cần mực đòi hỏi hệ số nhuộm màu thấp. Ví dụ, các ứng dụng như vậy bao gồm chất màu dùng cho tác nhân làm sạch, trong đó mong muốn rằng, chất màu không phủ màu lên các vật phẩm cần được làm sạch.

Thuốc nhuộm màu theo sáng chế có thể được sử dụng trong một khoảng độ pH rộng và tương thích với các chất tạo mùi và chất bảo quản, không tạo phức hoặc làm mất ổn định hỗn hợp thu được. Thuốc nhuộm màu theo sáng chế cũng tương thích với hầu hết các hệ cation và anion, không ion và bậc bốn. Thông thường, các thuốc nhuộm màu này ở dạng dung dịch thực sự hơn là ở dạng nhũ tương hoặc thể phân tán. Các chế phẩm phối chế thu được có vẻ bề ngoài trong suốt và bóng sáng.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến vật phẩm sản xuất, chứa thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc thuốc nhuộm màu được tạo ra bằng phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, hoặc chứa chế phẩm được xác định theo khía cạnh thứ ba.

Theo một phương án, vật phẩm sản xuất được chọn từ nhóm gồm tác nhân làm sạch, mực, bút chì màu, hoặc vật ghi, hoặc megapearls®.

Theo một phương án, tác nhân làm sạch được chọn từ các chất tẩy và chất làm mềm.

Thuật ngữ "chất tẩy" có nghĩa là thuật ngữ chung cho các thuật ngữ như dịch rửa, dịch rửa đĩa, chất tẩy rửa đĩa, chất xúc rửa, chất tẩy tạp, dịch tuần hoàn, dịch khoan, dịch, dịch xối rửa, môi trường xối rửa, dịch xối, môi trường xối, dịch khoan, dịch khoan không khí - nước.

Thuật ngữ "chất làm mềm" có nghĩa là thuật ngữ chung của các thuật ngữ như chất làm mềm vải hoặc chất xử lý vải.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế bộc lộ việc sử dụng thuốc nhuộm màu như được xác định theo khía cạnh thứ nhất, hoặc được tạo ra bằng phương pháp như được xác định theo khía cạnh thứ hai, hoặc bao gồm chế phẩm được xác định theo khía cạnh thứ ba, để nhuộm hoặc để nhuộm các tác nhân làm sạch, bút chì màu, hoặc vật ghi.

Theo một phương án, việc sử dụng là để nhuộm các chất tẩy và chất làm mềm.

Trong các ví dụ sau, các phần và tỷ lệ % là tính theo khối lượng và nhiệt độ được thông báo bằng độ Celsius.

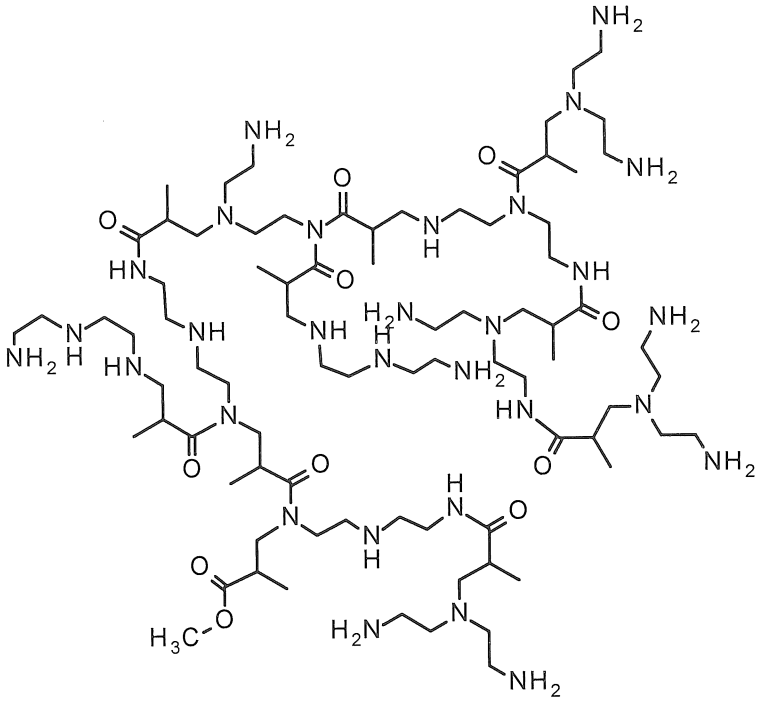
Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Ví dụ điều chế 1 [điều chế poly(amidoamin)]

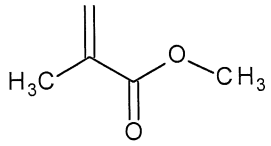
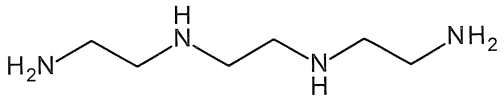
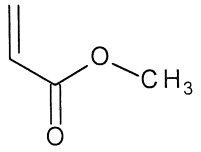
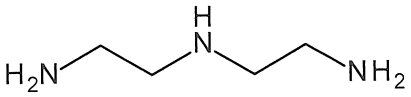
309,4 phần dietylen triamin được đặt trong môi trường nitơ trong bình phản ứng nhiều cổ. Trong khi khuấy, 300,2 phần metyl metacrylat được bổ sung một cách cẩn thận. Sau đó, trong thời gian 60 phút, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt tới nhiệt độ 90°C và được duy trì ở nhiệt độ đó trong thời gian 2,5 giờ nữa. Nhiệt độ được gia tăng lên 145°C để chưng cất metanol, và được duy trì ở nhiệt độ đó cho tới khi không quan sát thấy sự chưng cất metanol. Sau khi hoàn thành sự chưng cất, hỗn hợp phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ xấp xỉ 95°C. Sau đó, 465 phần nước khử khoáng được bổ sung liên tục trong thời gian 30 phút. Sau đó, dung dịch nước PAMAM được làm mát xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 25°C.

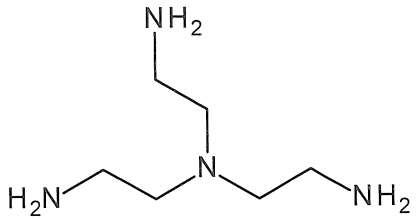
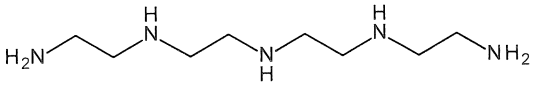
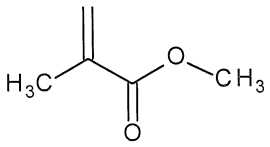
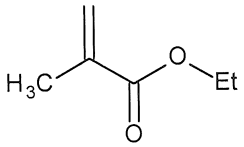
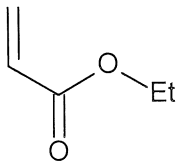
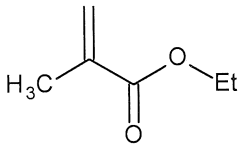
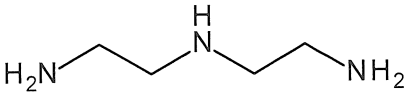
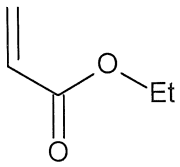
Một ví dụ về polyme PAMAM thu được có công thức sau:

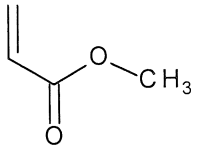
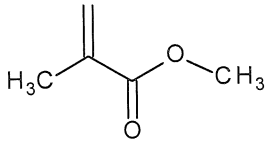
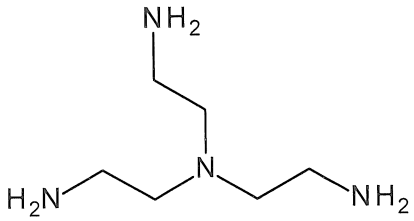
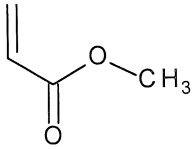
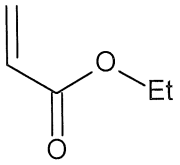


Các ví dụ 2-16

Bảng dưới đây bao gồm các acrylat và amin làm nguyên liệu khởi đầu của các polyme PAMAM được điều chế tương tự như phương pháp được mô tả trong ví dụ điều chế 1. Tỷ lệ mol giữa các nhóm acrylat và amino có thể thay đổi, nhưng số nhóm amino cần phải cao hơn số đơn vị acrylat.

Ví dụ	Acrylat	Amin
2		
3		như trên
4	như trên	

5	như trên	
6	như trên	
7		như trên
8		như trên
9		như trên
10		
11		như trên

12		Polyetylen imin (M_n trung bình ~1.200, M_w trung bình ~1300 được đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng tĩnh)
13		như trên
14	như trên	
15		như trên
16		như trên

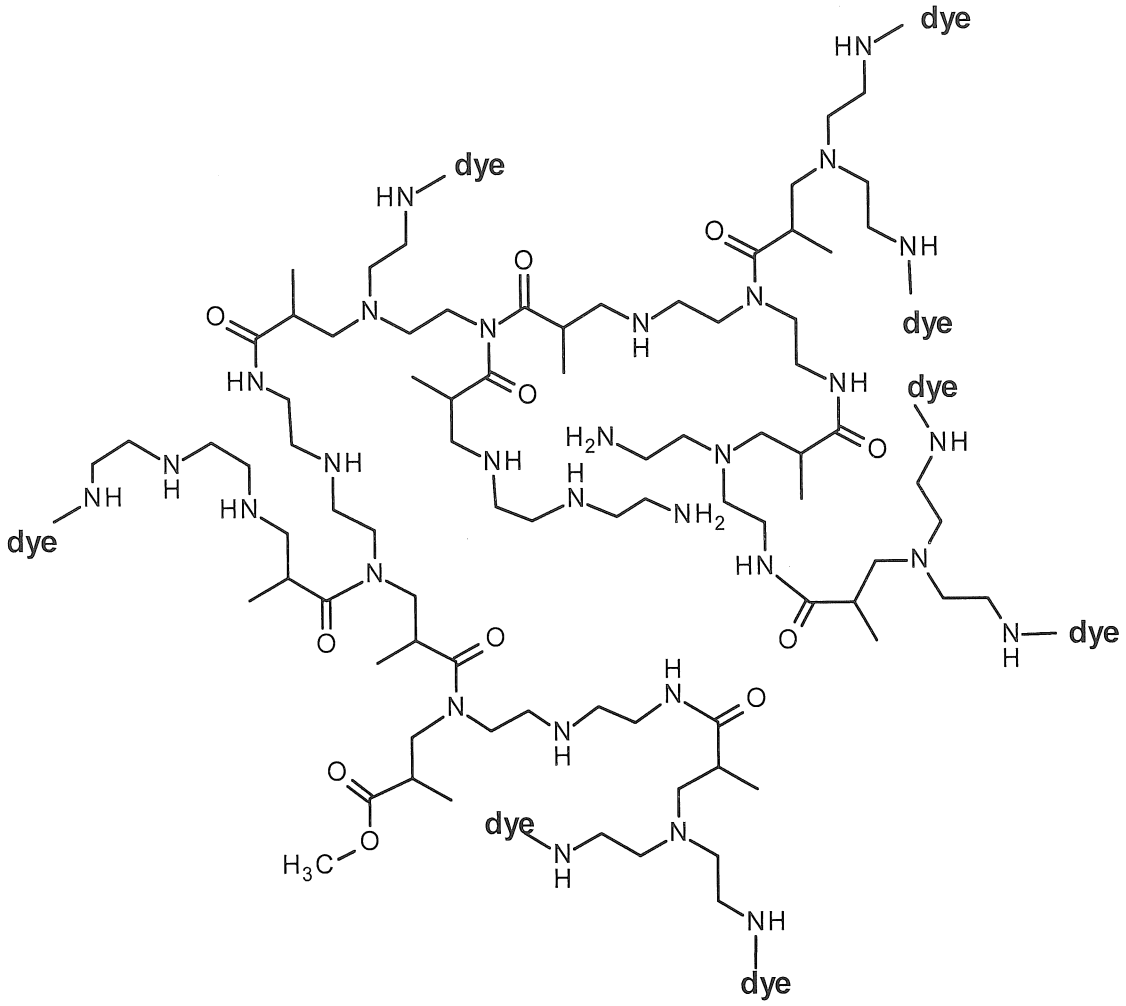
Ví dụ 17

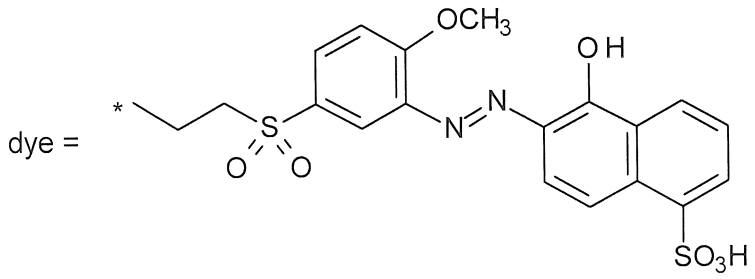
Ví dụ điều chế 17 [điều chế chất màu polyme từ chất màu phản ứng A-B với poly(amidoamin) để thu được thuốc nhuộm màu A-B-C]

10,0 phần chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 22 được hòa tan trong 300 phần nước và được gia nhiệt tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 85°C. Sau đó, 20,0 phần polyme PAMAM nước của ví dụ điều chế 1 được bổ sung từng giọt trong thời gian 15 phút ở độ pH nằm trong khoảng từ 9 đến 9,5. Hỗn hợp tạo ra được khuấy trong

thời gian 30 phút. Độ pH được hiệu chỉnh bằng cách bổ sung dung dịch natri cacbonat tới phạm vi nằm trong khoảng từ 9 đến 9,5 cho tới khi phản ứng được hoàn thành. Sau đó, dung dịch đỏ được làm mát xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 25°C. Dung dịch có thể được pha loãng bằng nước, nếu muốn.

Một ví dụ về một trong số các chất màu polyme thu được có công thức sau:





[* biểu diễn liên kết với nhóm amino của poly(amidoamin)]

Các ví dụ điều chế 18 - 64

Bảng dưới đây thể hiện các chất màu phản ứng và các polyme poly(amidoamin) PAMAM làm nguyên liệu khởi đầu. Nhiệt độ phản ứng cần thiết để điều chế các chất màu polyme tương tự như trong ví dụ điều chế 17 được hiệu chỉnh theo khả năng phản ứng của chất màu phản ứng và poly(amidoamin) được sử dụng làm nguyên liệu khởi đầu. Trong tất cả các ví dụ, tỷ lệ mol của một đương lượng của chất màu phản ứng và đương lượng của các nhóm amino của PAMAM được duy trì nằm trong khoảng từ 0,25 đến 4.

Ví dụ	Chất màu phản ứng	PAMAM	Nhiệt độ [°C]
18	Chất màu phản ứng đen chỉ số màu 1	Ví dụ 1	90 - 95
19	Chất màu phản ứng đen chỉ số màu 5	Ví dụ 5	75 - 80
20	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 2	Ví dụ 3	90 - 95
21	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 2	Ví dụ 6	90 - 95
22	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 4	Ví dụ 16	50 - 55
23	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 4	Ví dụ 1	50 - 55
24	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 19	Ví dụ 16	75 - 80
25	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 19	Ví dụ 1	75 - 80
26	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 29	Ví dụ 4	50 - 55
27	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 94	Ví dụ 9	60 - 65

28	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 166	Ví dụ 11	60 - 65
29	Chất màu phản ứng xanh lam chỉ số màu 225	Ví dụ 1	75 - 80
30	Chất màu phản ứng nâu chỉ số màu 23	Ví dụ 5	50 - 55
31	Chất màu phản ứng xanh lục chỉ số màu 19	Ví dụ 14	90 - 95
32	Chất màu phản ứng xanh lục chỉ số màu 19	Ví dụ 1	90 - 95
33	Chất màu phản ứng xanh lục chỉ số màu 19	Ví dụ 2	90 - 95
34	Chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 7	Ví dụ 15	75 - 80
35	Chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 64	Ví dụ 13	60 - 65
36	Chất màu phản ứng da cam chỉ số màu 67	Ví dụ 1	60 - 65
37	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 1	Ví dụ 7	50 - 55
38	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 4	Ví dụ 7	90 - 95
39	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 17	Ví dụ 10	90-95
40	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 22	Ví dụ 8	75 - 80
41	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 22	Ví dụ 1	75 - 80
42	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 120	Ví dụ 8	90 - 95

43	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 41	Ví dụ 2	50 - 55
44	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 198	Ví dụ 2	80 - 85
45	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 198	Ví dụ 12	80 - 85
46	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 198	Ví dụ 1	80 - 85
47	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 219	Ví dụ 16	60 - 65
48	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 220	Ví dụ 3	50 - 55
49	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 220	Ví dụ 7	50 - 55
50	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 241	Ví dụ 1	80 - 85
51	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 241	Ví dụ 2	80 - 85
52	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 241	Ví dụ 14	80 - 85
53	Chất màu phản ứng đỏ chỉ số màu 241	Ví dụ 3	80 - 85
54	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 4	Ví dụ 1	75 - 80
55	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 4	Ví dụ 4	75 - 80
56	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 5	Ví dụ 12	75 - 80
57	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 5	Ví dụ 1	75 - 80

58	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 5	Ví dụ 5	75 - 80
59	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 46	Ví dụ 15	90 - 95
60	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 46	Ví dụ 1	90 - 95
61	Chất màu phản ứng tím chỉ số màu 46	Ví dụ 2	90 - 95
62	Chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 174	Ví dụ 16	75 - 80
63	Chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 174	Ví dụ 12	75 - 80
64	Chất màu phản ứng vàng chỉ số màu 184	Ví dụ 2	75 - 80

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thuốc nhuộm màu có công thức (I):

A-B-C

(I)

trong đó trong công thức (I)

A có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị một bao gồm một hoặc nhiều nhóm mang màu như sau: azo, phức hợp azo kim loại, phtaloxyanin, anthraquinon, aza[18]annulen, phức hợp formazan-đồng, triphenodioxazin, nitroso, nitro, diarylmetan, triarylmetan, xanten, acridin, methin, thiazol, indamin, azin, oxazin, thiazin, chinolin, indigoit, indophenol, lacton, aminoketon, hydroxyketon, và stilben;

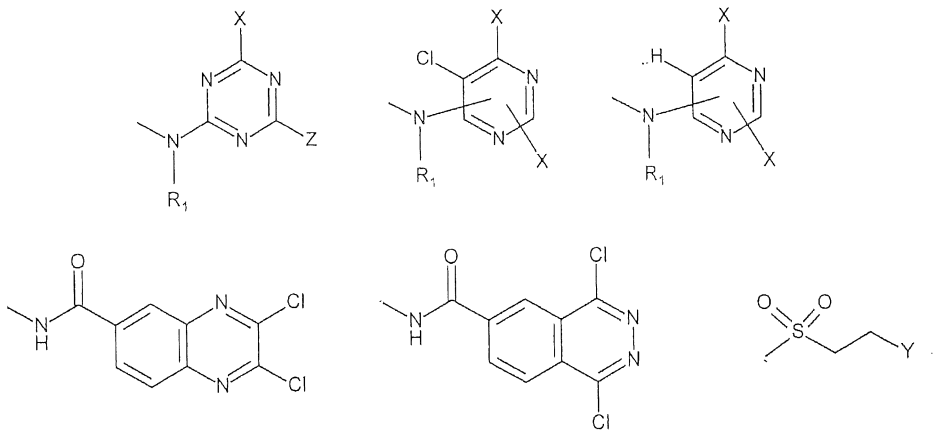
B có nghĩa là gốc hữu cơ hóa trị hai, trong đó A-B có nghĩa là gốc của chất màu phản ứng và B được chọn từ gốc bao gồm nhóm được chọn từ dihalogenotriazin, dihalogenopyrimidin, trihalogenopyrimidin, dihalogenoquinoxalin, dihalogenophtalazin, sulfatoetylsulfon, cloetylsulfon, vinylsulfon, α-halogenoacrylamit, và α,β-dihalogenopropionylamit; và

C có nghĩa là gốc của hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm amido, một nhóm amino bậc nhất, và một nhóm amino bậc hai, trong đó C được liên kết với B thông qua nguyên tử nitơ của nhóm amino, trong đó hợp chất này là poly(amidoamin) trong đó poly(amidoamin) này là sản phẩm phản ứng của amin phân nhánh hoặc không phân nhánh với acrylat hoặc metacrylat trong phản ứng cộng Michael, trong đó sản phẩm được tạo ra trong phản ứng cộng Michael này sau đó được cho tiến hành phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra poly(amidoamin) đã nêu, trong đó khối lượng phân tử trung bình M_w của poly(amidoamin) này là nằm trong khoảng từ 1000 đến 1.000.000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 500.000 g/mol, khối lượng phân tử này được xác định bằng cách sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng tĩnh.

2. Phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu theo điểm 1, trong đó chất màu phản ứng A-B được phản ứng với poly(amidoamin) nêu trên để tạo ra thuốc nhuộm màu A-B-C.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó B trong chất màu phản ứng A-B được chọn từ gốc bao gồm nhóm được chọn từ dihalogenotriazin, dihalogenopyrimidin, trihalogenopyrimidin, dihalogenoquinoxalin, dihalogenophtalazin, sulfatoetylsulfon, cloetylsulfon, vinylsulfon, α-halogenoacrylamit, và α,β-dihalogenopropionylamit.

4. Phương pháp theo điểm 2 hoặc 3, trong đó B trong chất màu phản ứng A-B được chọn từ



trong đó, hóa trị tự do biểu diễn liên kết từ B sang A, và

trong đó,

R_1 được chọn từ H hoặc nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế; R_1 tốt hơn là H;

X được chọn từ F hoặc Cl;

khi X là Cl, Z được chọn từ –Cl, $-NR_2R_3$, $-OR_2$;

khi X là F, Z được chọn từ $-NR_2R_3$;

R_2 và R_3 được chọn độc lập từ H, nhóm C_{1-10} alkyl được thế hoặc không được thế và nhóm aryl được thế hoặc không được thế, tốt hơn là trong đó các nhóm aryl này là phenyl và tốt hơn là được thế bằng một hoặc nhiều trong số $–SO_3H$ hoặc $-SO_2CH_2CH_2Y$, và tốt hơn là trong đó các nhóm C_{1-10} alkyl này là metyl hoặc etyl;

Y là nhóm bất kỳ mà có thể tách ra được nhờ kiềm.

5. Phương pháp tạo ra thuốc nhuộm màu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó một đương lượng của chất màu phản ứng A-B được phản ứng với 0,25 đến

4 đương lượng của poly(amidoamin).

6. Chế phẩm chứa thuốc nhuộm màu như được xác định theo điểm 1, hoặc được tạo ra bằng phương pháp được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, và dung môi được chọn từ nhóm gồm nước, dung môi hữu cơ phân cực, hoặc hỗn hợp của nước và dung môi hữu cơ phân cực.

7. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó dung môi bao gồm nước hoặc là nước.

8. Vật phẩm sản xuất, chứa thuốc nhuộm màu theo điểm 1, hoặc chứa thuốc nhuộm màu được tạo ra bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, hoặc chứa chế phẩm được xác định trong điểm 6 hoặc 7.

9. Vật phẩm sản xuất theo điểm 8, trong đó vật phẩm sản xuất này được chọn từ nhóm gồm tác nhân làm sạch, mực, bút chì màu, hoặc vật ghi.

10. Vật phẩm sản xuất theo điểm 9, trong đó tác nhân làm sạch được chọn từ các chất tẩy và các chất làm mềm.