



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0044691

(51)^{2020.01} C09B 33/22; C09D 11/328; C09D 11/17 (13) B

(21) 1-2021-08409

(22) 29/05/2020

(86) PCT/EP2020/065033 29/05/2020

(87) WO2020/245052 10/12/2020

(30) 19178667.2 06/06/2019 EP

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/03/2022 408A

(71) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Kennedyplatz 1, 50569 Köln, Germany

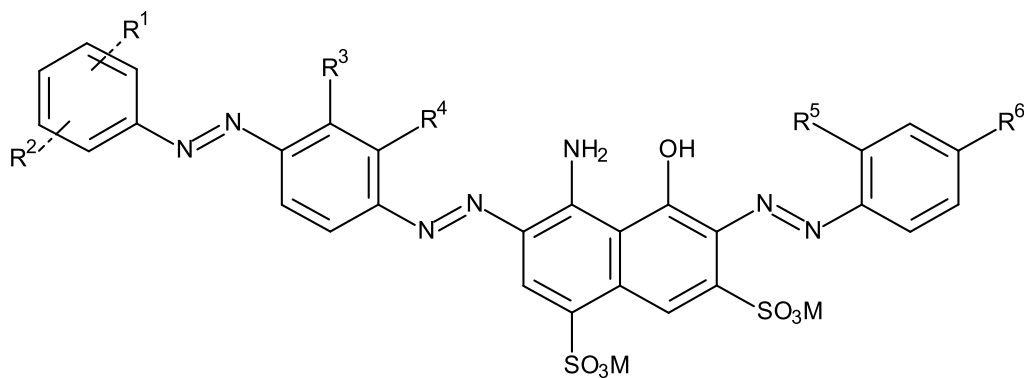
(72) LIMPER, Dominik (DE); MOIGNO, Damien (CH).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) HỢP CHẤT TRISAZO ĐỀ IN PHUN, CHẾ PHẨM NHUỘM CHỨA HỢP CHẤT NÀY, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NÀY VÀ QUY TRÌNH NHUỘM VÀ IN BẢNG HỢP CHẤT NÀY

(21) 1-2021-08409

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất trisazo có công thức (I), trong đó R^1 là SO_3M nếu R^2 là hydro, R^3 - R^6 là như được xác định trong phần mô tả. Các hợp chất trisazo này thích hợp để nhuộm và in các vật liệu tự nhiên và tổng hợp và đặc biệt là sử dụng làm môi trường lỏng ghi trong in phun. Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm nhuộm chứa hợp chất này, quy trình điều chế hợp chất này và quy trình nhuộm và in bằng hợp chất này.



(I)

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất trisazo mới và muối của chúng, quy trình điều chế và sử dụng hợp chất này để nhuộm và in các vật liệu tự nhiên và tổng hợp, đặc biệt là sử dụng để in phun.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một loạt các loại thuốc nhuộm màu đen để ứng dụng trong quy trình in phun đã được biết đến trong tình trạng kỹ thuật.

Trong lĩnh vực in phun công nghiệp, ví dụ, các thuốc nhuộm C.I. màu đen axit số 1 và C.I. Thuốc nhuộm số 19 màu đen trực tiếp thường xuyên được sử dụng.

Ngoài ra, EP-A 3 020 770 bộc lộ thuốc nhuộm trisazo màu đen để sử dụng trong quy trình in phun.

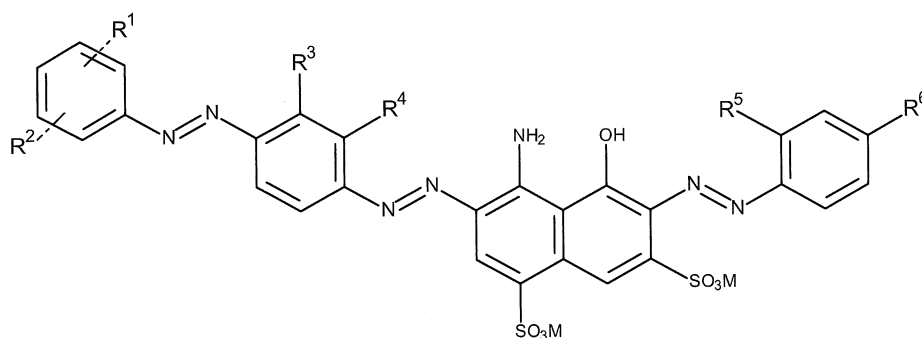
Tuy nhiên, các thuốc nhuộm đã được biết đến trong tình trạng kỹ thuật vẫn cần được cải thiện ở một số khía cạnh. Đặc biệt, các thuốc nhuộm được biết đến trong tình trạng kỹ thuật không có độ ổn định bảo quản thích hợp, điều này thể hiện ở sự thay đổi cả độ bền màu và quỹ tích màu trong quá trình bảo quản dung dịch thuốc nhuộm dạng lỏng.

Do đó, vẫn có nhu cầu về thuốc nhuộm mới cho in phun để khắc phục những nhược điểm đã đề cập ở trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì thế mục đích của sáng chế là cung cấp thuốc nhuộm với để nhuộm và in các vật liệu tự nhiên và tổng hợp ở các sắc thái đen, đặc biệt là để ứng dụng cho in phun.

Sáng chế đề xuất hợp chất trisazo có công thức (I)



(I),

trong đó

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$, và

R^2 là hydro, SO_3M hoặc $COOM$,

miễn là R^1 là SO_3M khi R^2 là hydro, R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro hoặc CH_3 ,

R^5 và R^6 độc lập với nhau là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

và

M là hydro, cation kim loại hóa trị một, là amoni hoặc là alkylamoni được thế một hoặc nhiều lần giống nhau hoặc khác nhau bằng C_1 - C_4 -alkyl.

Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm, cụ thể là chế phẩm lỏng, chứa ít nhất một hợp chất trisazo có công thức (I), và các chế phẩm này thích hợp làm chế phẩm nhuộm cho các ứng dụng nhuộm và in, đặc biệt là dung dịch ghi để in phun và cho các phương tiện soạn thảo.

Sáng chế còn đề cập đến quy trình để nhuộm và in vật liệu chứa xenluloza, da động vật, lông động vật, vỏ trứng, vật liệu xốp và kim loại đặc trưng ở chỗ thuốc nhuộm được sử dụng là ít nhất một hợp chất triazo; và quy trình điều chế hợp chất trisazo theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Được ưu tiên là hợp chất trisazo có công thức (I) trong đó một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 .

Các ví dụ về cation kim loại hóa trị một hữu dụng trong định nghĩa về M bao gồm các ion natri, kali hoặc lithi.

Các ví dụ hữu dụng về alkylamoni được thể một hoặc nhiều lần giống nhau hoặc khác nhau bằng C₁-C₄-alkyl bao gồm trimethylamoni, triethylamoni, triisopropylamoni, tributylamoni, tốt hơn là triethylamoni và triisopropylamoni.

Hợp chất trisazo có công thức chung (I) có thể là axit tự do hoặc ở dạng muối vô cơ hoặc hữu cơ. Tốt hơn là chúng có mặt ở dạng muối kim loại kiềm hoặc muối amoni, đặc biệt là muối natri.

M có thể giống hoặc khác nhau trong các định nghĩa SO₃M và COOM của các gốc R¹, R², R³, R⁵ và R⁶. Tốt hơn là, M trong mỗi trường hợp có cùng định nghĩa trong các định nghĩa SO₃M và COOM của các gốc R¹, R², R³, R⁵ và R⁶.

Được ưu tiên là hợp chất trisazo có công thức (I)

trong đó

R¹ là SO₃M hoặc COOM, và

R² là hydro, SO₃M hoặc COOM,

miễn là R¹ là SO₃M khi R² là hydro,

R³ và R⁴ độc lập với nhau là hydro hoặc CH₃, và

R⁵ và R⁶ độc lập với nhau là SO₃M, COOM hoặc NO₂,

miễn là một trong các gốc R⁵ hoặc R⁶ là NO₂,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc là alkylamoni được thể một hoặc nhiều lần giống nhau hoặc khác nhau bằng C₁-C₂-alkyl.

Đặc biệt được ưu tiên là hợp chất trisazo có công thức (I)

trong đó

R¹ là SO₃M hoặc COOM, và

R^2 là hydro, SO_3M hoặc $COOM$,

miễn là R^1 là SO_3M khi R^2 là hydro, R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro hoặc CH_3 , và

R^5 và R^6 độc lập với nhau là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni, trimetylamoni hoặc trietylamoni.

Rất đặc biệt ưu tiên là hợp chất trisazo có công thức (I)

trong đó

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$, và

R^2 là hydro, SO_3M hoặc $COOM$,

miễn là R^1 là SO_3M khi R^2 là hydro, R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

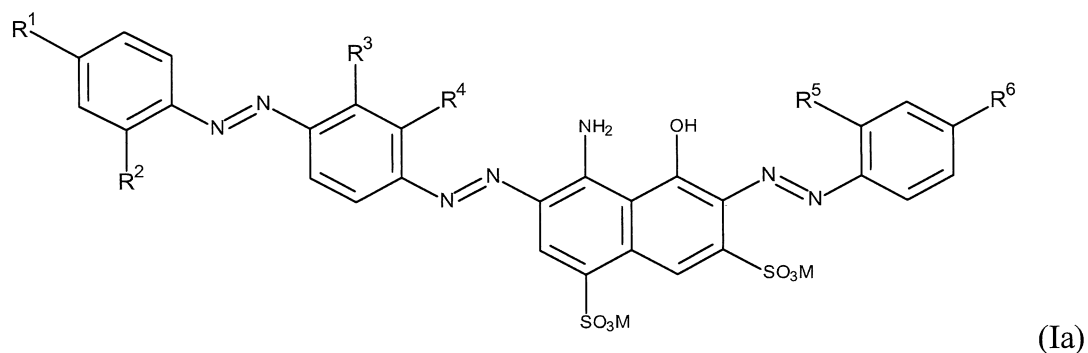
R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

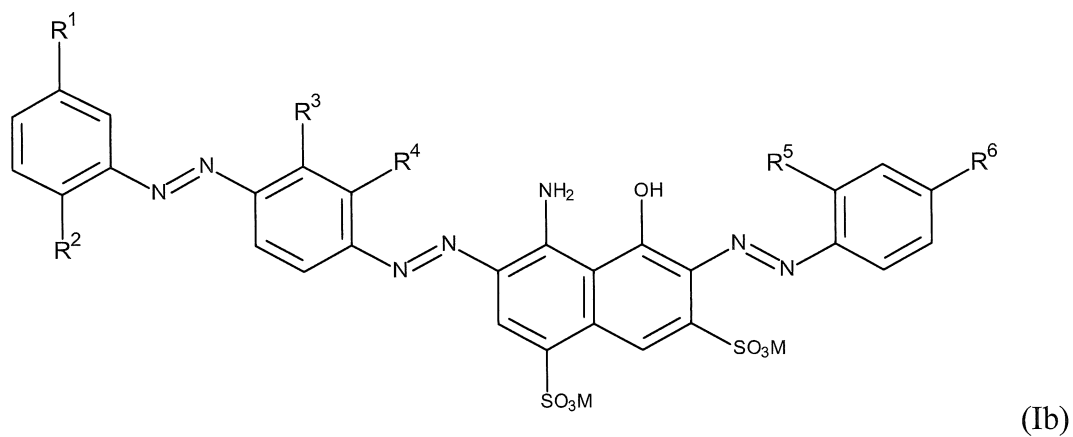
miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni, trimetylamoni hoặc trietylamoni.

Đặc biệt ưu tiên là các hợp chất có công thức (I) tương ứng với công thức (Ia) hoặc (Ib)





trong đó

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$, và

R^2 là hydro, SO_3M hoặc $COOM$,

miễn là R^1 là SO_3M khi R^2 là hydro,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni, trimetylamoni hoặc trietylamoni.

Đặc biệt ưu tiên là hợp chất có công thức (I), (Ia) và (Ib),

trong đó

R^1 là SO_3M ,

R^2 là SO_3M ,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miền là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc triethylamoni.

Đặc biệt ưu tiên là các hợp chất có công thức (I), (Ia) và (Ib),

trong đó

R^1 là $COOM$,

R^2 là $COOM$,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miền là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miền là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc triethylamoni.

Hợp chất trisazo có công thức (I) theo sáng chế đặc biệt thích hợp để nhuộm và in các vật liệu khác nhau, đặc biệt là các sắc thái đen.

Các hợp chất trisazo có công thức (I) theo sáng chế thích hợp đặc biệt là để nhuộm và in các vật liệu chứa xenluloza, đặc biệt là giấy, bông, lanh và vitcô, vật liệu từ da và lông động vật, đặc biệt là da thuộc và len, từ vỏ trứng, kim loại và vật liệu xốp nano.

Hợp chất trisazo theo sáng chế tốt hơn là được sử dụng cho khối lớn hoặc tạo màu bề mặt của giấy. Các thuốc nhuộm cũng có thể được sử dụng để nhuộm sợi và hàng mảnh làm từ bông, vitcô và lanh trong quá trình thoát khí từ chất lỏng trong thời gian dài hoặc trong một quá trình liên tục.

Hợp chất trisazo theo sáng chế đặc biệt thích hợp làm thuốc nhuộm cho mực gốc dung môi hữu cơ và nước, đặc biệt là chất lỏng ghi cho in phun và làm thuốc nhuộm

cho cho thiết bị soạn thảo chẳng hạn ví dụ bút và con dấu. Chúng đặc biệt thích hợp để in phun trên tấm ghi xốp, đặc biệt là xốp nano, và trên kim loại, giấy và các vật liệu chứa xenluloza khác, và vỏ trứng.

Tấm ghi xốp nano ví dụ là tấm được làm từ các hợp chất vô cơ xốp nano, chẳng hạn ví dụ silic dioxit, nhôm oxit/hydroxit, nhôm oxit hoặc hỗn hợp của chúng.

Hợp chất trisazo theo sáng chế thích hợp đặc biệt làm thuốc màu để sản xuất chế phẩm lỏng để in phun và cho thiết bị soạn thảo, hoặc trong sản xuất chất lọc màu cho các ứng dụng quang học và quang điện tử.

Sản phẩm tạo màu và bản in thu được đáp ứng nhu cầu chất lượng cao nhất. Bất ngờ là, hợp chất trisazo có công thức (I) theo sáng chế có độ ổn định bảo quản đáng kể trong dung dịch nước. Điều này làm cho có thể bảo quản dung dịch nước của hợp chất trisazo theo sáng chế trong khoảng thời gian tương đối dài, mà không làm thay đổi độ bền màu và quỹ tích màu.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm, đặc biệt là chế phẩm lỏng, chứa ít nhất một hợp chất trisazo có công thức (I), và việc sử dụng các chế phẩm này làm chế phẩm nhuộm để nhuộm và trong các ứng dụng, đặc biệt là làm chất lỏng ghi để in phun và cho các phương tiện soạn thảo.

Chế phẩm lỏng theo sáng chế thường chứa từ 0,5% đến 25% khối lượng, tốt hơn là 1,0% đến 15% khối lượng và đặc biệt tốt hơn là 2,0% đến 8,0% khối lượng của ít nhất một hợp chất trisazo có công thức (I), dựa trên chế phẩm tổng thể

Chế phẩm theo sáng chế tốt hơn là gốc nước. Thông thường, chúng chứa nước với lượng từ 40% đến 99% khối lượng, tốt hơn là từ 70% đến 95% khối lượng và tùy ý một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm N-metyl-2-pyrrolidon, 2-pyrrolidon, 2-hexylpyrrolidon, hydroxyetylpyrrolidon, 2-propanol, etandiol, hexan-1,2-diol, butan-1,2-diol, trimetylolpropan, dietylen glycol, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol monobutyl ete, dipropylen glycol monobutyl ete, glyxerol, butyl lactat, ure, sulfolan, glycol ete và chất kháng sinh, trong đó tổng khối lượng của toàn bộ chất

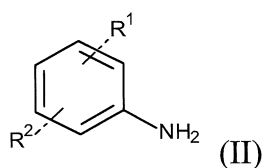
phụ gia là từ 0,01% đến 50% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1% đến 20% khối lượng, dựa trên chế phẩm tổng thể.

Chế phẩm lỏng theo sáng chế cũng có thể trên cơ sở dung môi hữu cơ. Trong trường hợp này các chế phẩm thường chứa ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm N-metyl-2-pyrrolidon, 2-pyrrolidon, 2-hexylpyrrolidon, hydroxyetylpyrrolidon, 2-propanol, etandiol, hexan-1,2-di-ol, butan-1,2-di-ol, trimetylolpropan, dietylen glycol, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol monobutyl ete, dipropylen glycol monobutyl ete, glyxerol, butyl lactat với lượng từ 40% đến 99% khối lượng, tốt hơn là từ 70% đến 95% khối lượng và tùy ý một hoặc nhiều chất phụ gia sau đây được chọn từ nhóm bao gồm ure, sulfolan, glycol ete, chất kháng sinh, trong đó tổng khối lượng của tất cả các chất phụ gia là từ 0,01% đến 50% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1% đến 20% khối lượng, tính trên chế phẩm tổng thể.

Các chế phẩm theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách trộn ít nhất một hợp chất trisazo có công thức (I) theo sáng chế với nước và/hoặc với ít nhất một dung môi hữu cơ và tùy ý với một hoặc nhiều chất phụ gia.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng chế phẩm theo sáng chế làm chế phẩm nhuộm, cụ thể là mực, dung dịch ghi hoặc thuốc màu dệt may.

Hợp chất trisazo có công thức (I) theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách cho ít nhất một hợp chất có công thức (II)

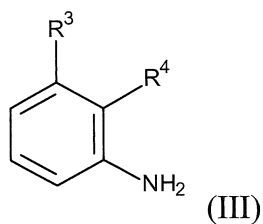


trong đó

R^1 và R^2 có các định nghĩa được xác định đối với công thức (I),

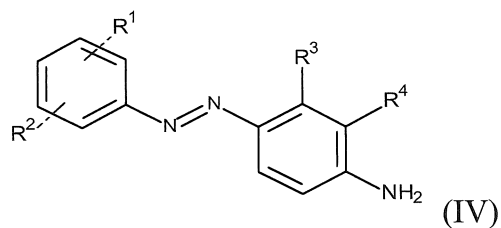
phản ứng với chất phản ứng diazo hóa,

và sau đó cho hỗn hợp phản ứng phản ứng với ít nhất một hợp chất có công thức (III)



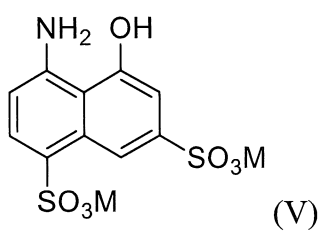
trong đó

R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định đối với công thức (I),
để tạo ra hợp chất trung gian có công thức (IV)

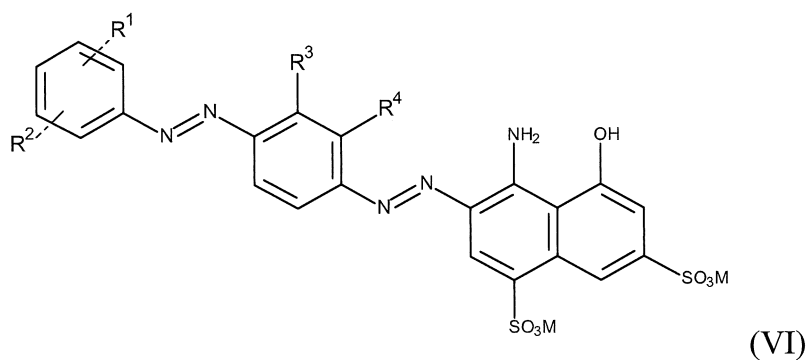


trong đó

R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định đối với công thức (I),
và cho hợp chất trung gian có công thức (IV) phản ứng tiếp với chất phản ứng diazo
hóa, và sau đó cho hỗn hợp phản ứng thu được theo cách này phản ứng với
hợp chất có công thức (V)

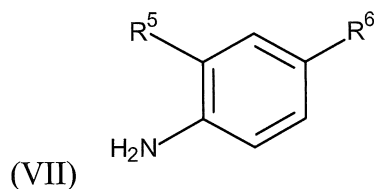


để tạo ra hợp chất trung gian có công thức (VI)



trong đó

R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định đối với công thức (I), sau đó cho hợp chất trung gian có công thức (VI) phản ứng với sản phẩm phản ứng thu được bằng cách cho hợp chất có công thức (VII)



trong đó R^5 và R^6 có các định nghĩa được xác định đối với công thức (I), phản ứng với chất phản ứng diazo hóa.

Về chất phản ứng diazo hóa, nitrit vô cơ và hữu cơ, axit nitrosylsulfuric, tốt hơn là natri nitrit hoặc metyl nitrit, là thích hợp.

Các bước diazo hóa của quy trình theo sáng chế tốt hơn là được thực hiện theo các cách đã biết với người có kỹ năng trong lĩnh vực này. Độ pH của bước diazo hóa có thể thay đổi trong khoảng rộng. Độ pH thường trong khoảng từ 0 đến 12.

Chất phản ứng diazo hóa có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc trong hỗn hợp mong muốn bất kỳ với chất khác.

Quy trình điều chế theo sáng chế thường được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ -20°C đến $+90^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là từ -10°C đến $+60^{\circ}\text{C}$.

Một cách nhanh chóng, các bước riêng rẽ của quy trình theo sáng chế được thực hiện ở áp suất môi trường, nhưng phản ứng cũng có thể được tiến hành trong khoảng từ 1000 đến 10 000 hPa, tốt hơn là 10 đến 5000 hPa. Áp suất môi trường được hiểu là áp suất không khí trong khoảng từ 925 hPa đến 1070 hPa.

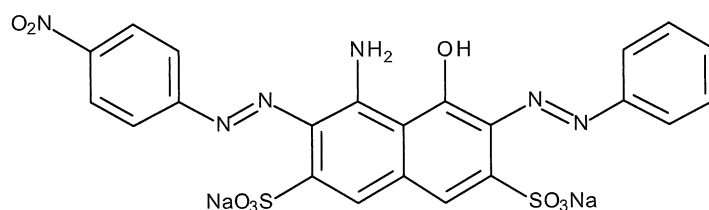
Hợp chất trisazo theo sáng chế thường không được tách mà còn được sử dụng trực tiếp trong dung dịch nước được tạo thành. Việc tinh chế dung dịch sản phẩm, ví dụ bằng cách sử dụng chất trao đổi ion hoặc thẩm thấu áp suất, là có thể nhưng không hoàn toàn cần thiết. Tuy nhiên, để hoàn thiện và tách thuốc nhuộm trisazo theo sáng chế có thể kết tủa chúng bằng etanol và rửa chúng trên bộ lọc hút.

Các ví dụ sau đây được dự định để minh họa sáng chế nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ A

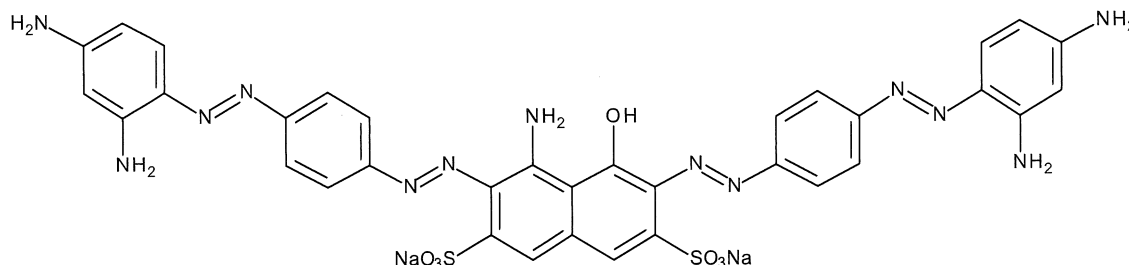
Ví dụ A là thuốc nhuộm C.I. màu đen axit số 1 (không theo sáng chế) theo công thức



Sản phẩm từ TCI Chemicals.

Ví dụ B

Ví dụ B là thuốc nhuộm C.I. màu đen trực tiếp số 19 (không theo sáng chế) theo công thức



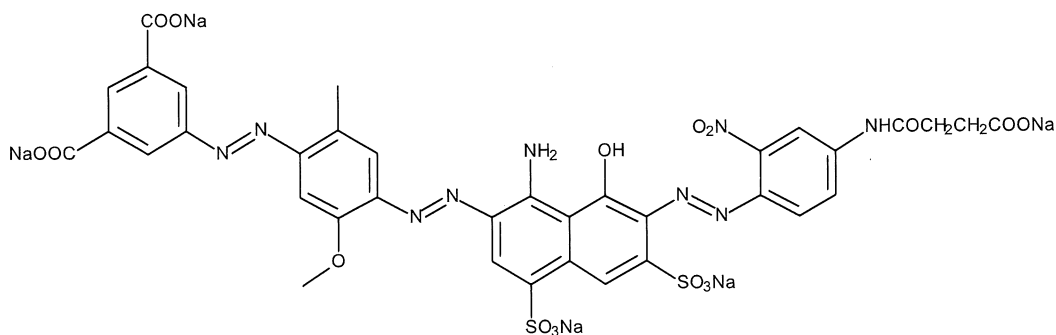
Sản phẩm từ Dystar có tên thương mại Jettex màu đen trực tiếp số 19.

Ví dụ 1

1,00 mmol axit 5-aminoisophtalic được tạo huyền phù trong 80 đương lượng nước. Tiếp theo, 2,50 đương lượng axit clohydric ở dạng dung dịch nước 37% được bổ sung và hỗn hợp phản ứng được làm lạnh xuống 2°C. Dung dịch nước natri nitrit 40% được bổ sung trong lượng đẳng mol và hỗn hợp được khuấy trong 1 giờ ở 3°C. Nitrit dư được loại bỏ bằng cách bổ sung axit amidosulfonic. Lượng đẳng mol của *m*-toluidin sau

đó được huyền phù trong nước và được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng trong 60 phút. Sau đó, độ pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bằng cách sử dụng axit clohydric đến độ pH=1,8 và hỗn hợp được khuấy trong 30 phút. Kết tủa đen được tách bằng cách lọc và rửa bằng dung dịch nước axit clohydric (dung dịch nước HCl 1%).

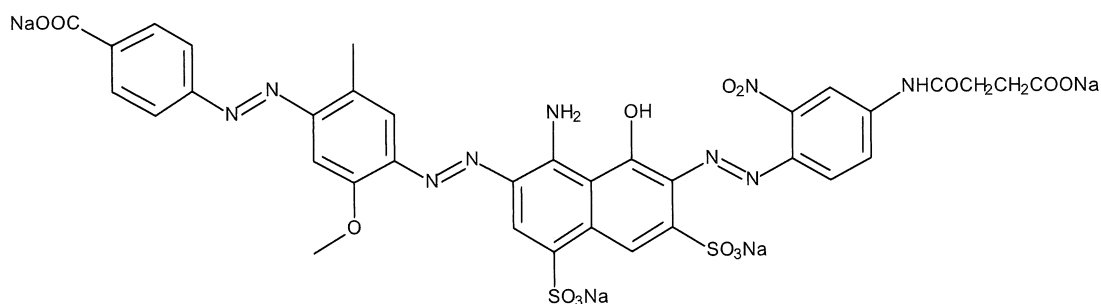
Bánh lọc được huyền phù trong 80 đương lượng nước và huyền phù được khuấy trong 40 phút ở 4°C. 2,75 đương lượng HCl sau đó được bổ sung và lượng đẳng mol dung dịch nước natri nitrit 40% sau đó được đo trong thời gian 60 phút. Nitrit dư được loại bỏ bằng cách bổ sung axit amidosulfonic. Tiếp theo, lượng đẳng mol của axit 4-amino-5-hydroxynaphtalen-1,7-disulfonic được bổ sung và huyền phù được khuấy trong 2 giờ. Huyền phù được làm ấm đến 15°C và độ pH được điều chỉnh đến 1,1 bằng cách bổ sung dung dịch nước HCl. Hỗn hợp phản ứng sau đó được khuấy trong 12 giờ và độ pH được thiết lập đến 7,7 sử dụng dung dịch NaOH (huyền phù 1). Lượng đẳng mol của axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic được huyền phù trong 70 đương lượng nước và 4 đương lượng axit clohydric được bổ sung. Lượng đẳng mol của dung dịch nước natri nitrit sau đó được bổ sung. Nitrit dư được loại bỏ bằng cách bổ sung axit amidosulfonic. Huyền phù 1 được đo vào huyền phù này ở nhiệt độ 3°C. Độ pH được điều chỉnh đến giá trị 8,8 bằng cách sử dụng dung dịch nước NaOH. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được làm ấm đến nhiệt độ trong phòng. Để tinh chế thêm, quá trình lọc được thực hiện trên lớp, SiO₂ (Celite®). Thu được 0,42 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất: 42%

Ví dụ 2

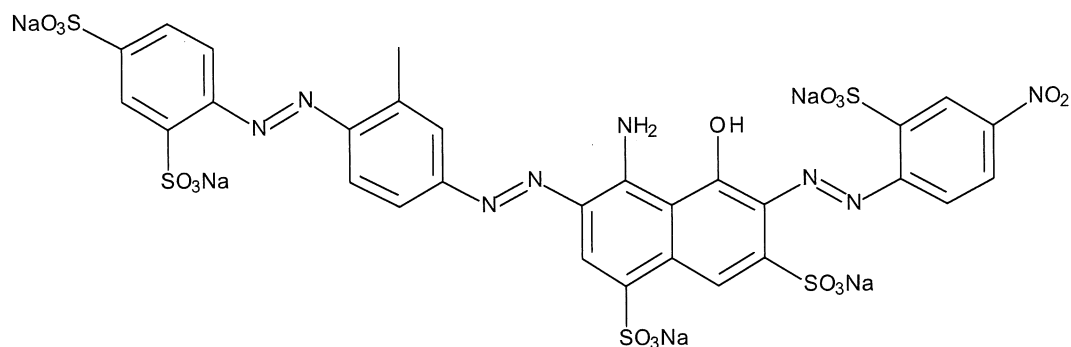
Thuốc nhuộm của Ví dụ 2 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, chỉ khác là thay vì axit 5-aminoisophtalic, các lượng đẳng mol axit p-aminobenzoic được sử dụng. Thu được 0,44 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất: 44%

Ví dụ 3

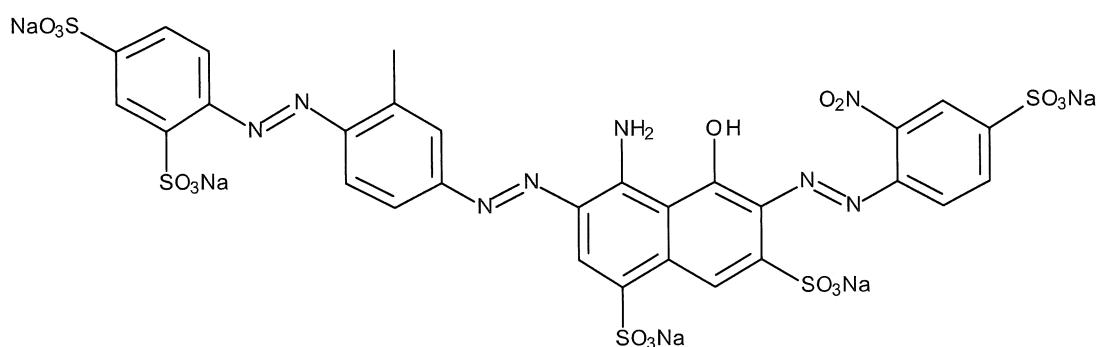
Thuốc nhuộm của Ví dụ 3 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng đẳng mol của axit anilin-2,4-disulfonic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng đẳng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng. Thu được 0,49 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 49%

Ví dụ 4

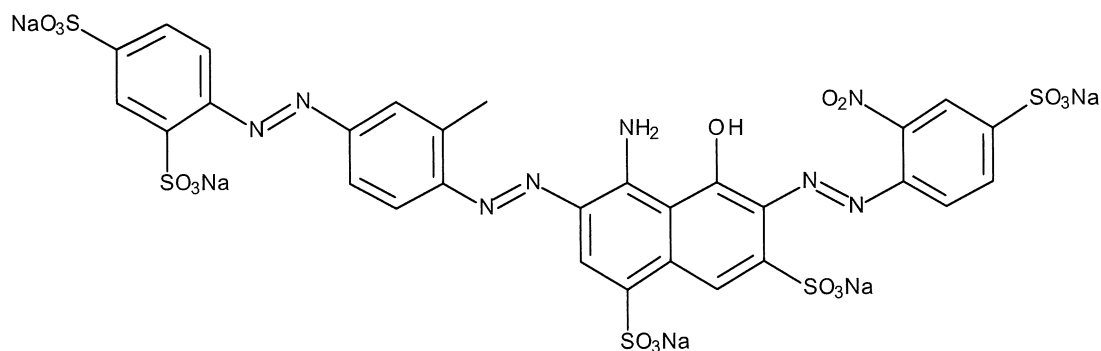
Thuốc nhuộm của Ví dụ 4 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng đẳng mol của axit anilin-2,4-disulfonic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng đẳng mol của axit 2-nitroanilin-4-sulfonic được sử dụng. Thu được 0,50 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 50%

Ví dụ 5

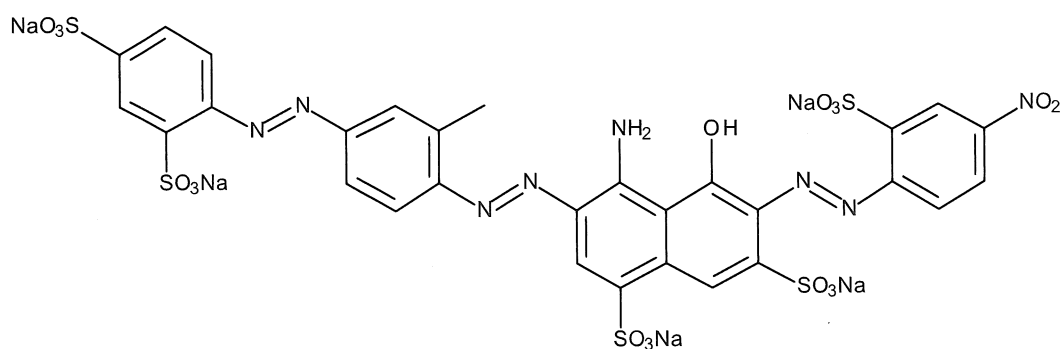
Thuốc nhuộm của Ví dụ 5 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng đẳng mol của axit anilin-2,4-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng đẳng mol của axit 2-nitroanilin-4-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng đẳng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Thu được 0,53 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 53%

Ví dụ 6

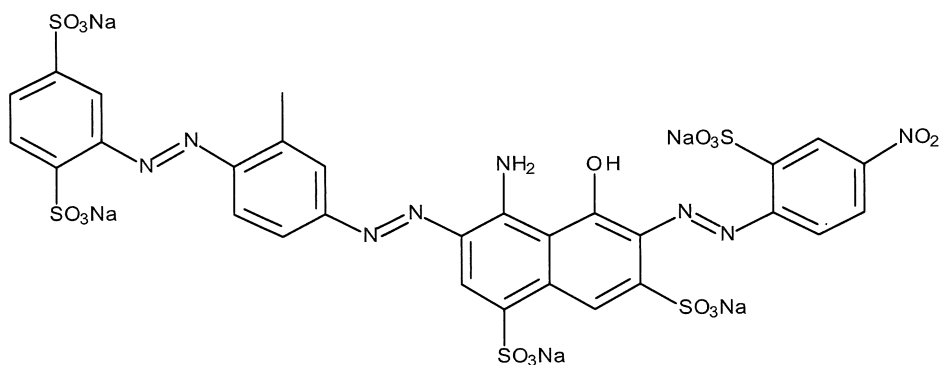
Thuốc nhuộm của Ví dụ 6 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophthalic lượng bằng mol của axit anilin-2,4-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng bằng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Thu được 0,48 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 48%

Ví dụ 7

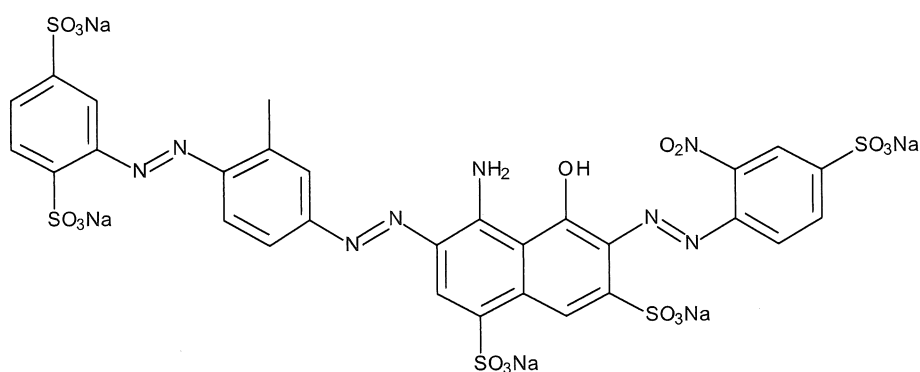
Thuốc nhuộm của Ví dụ 7 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophthalic lượng bằng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng. Thu được 0,42 mmol thuốc nhuộm có công thức



Hiệu suất 42%

Ví dụ 8

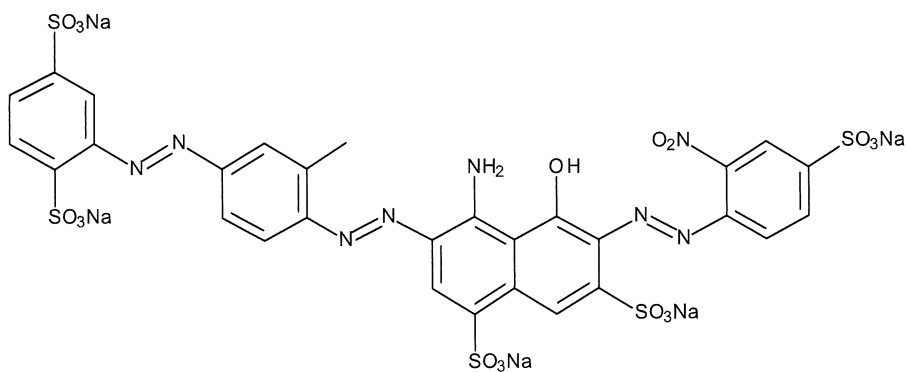
Thuốc nhuộm của Ví dụ 8 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophthalic lượng bằng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic, lượng bằng mol của axit 2-nitroanilin-4-sulfonic được sử dụng. Thu được 0,49 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 49%

Ví dụ 9

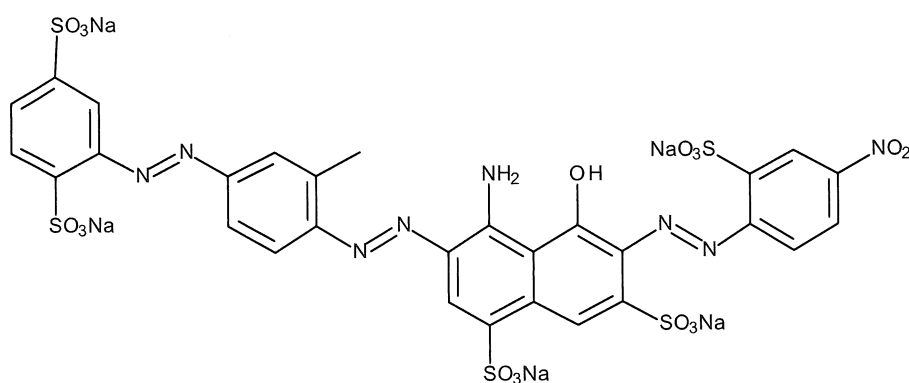
Thuốc nhuộm của Ví dụ 9 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophthalic, lượng bằng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic, lượng bằng mol của axit 2-nitroanilin-4-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng bằng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Thu được 0,53 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 53%

Ví dụ 10

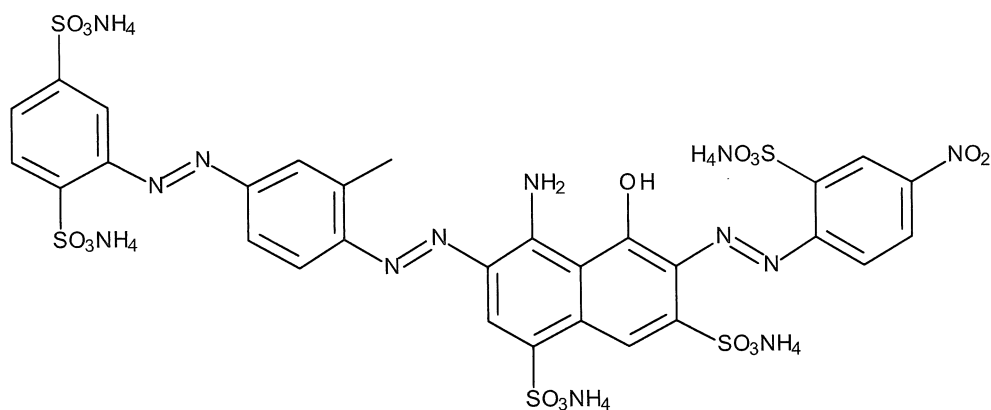
Thuốc nhuộm của Ví dụ 10 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng bằng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng bằng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Thu được 0,50 mmol thuốc nhuộm có công thức



Hiệu suất 50%

Ví dụ 11

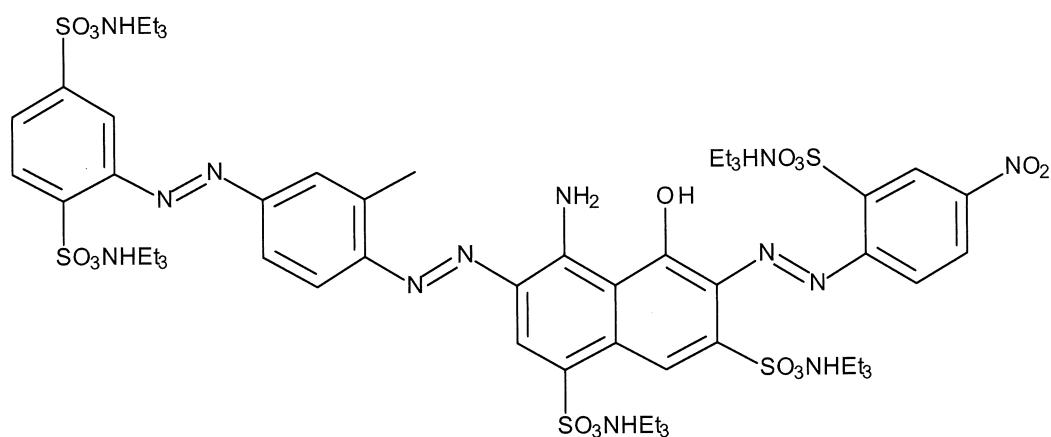
Thuốc nhuộm của Ví dụ 11 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng bằng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng bằng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Theo quy trình tổng hợp, 10,0 đương lượng amoni clorua được bổ sung và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Để tinh chế thêm, quá trình lọc được thực hiện trên lớp SiO₂ (Celite®). Thu được 0,49 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 49%

Ví dụ 12

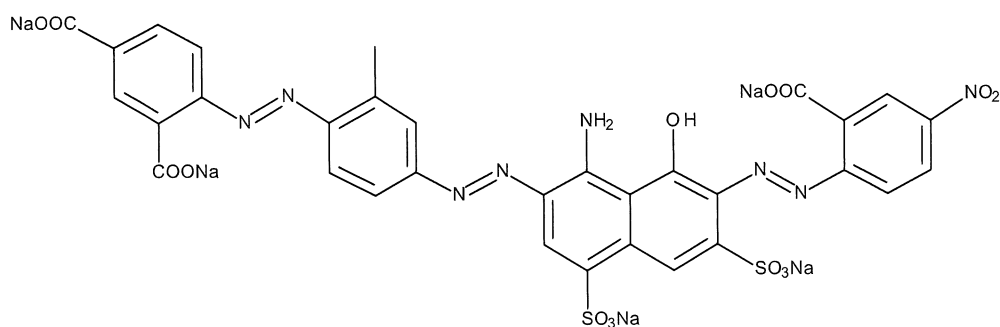
Thuốc nhuộm của Ví dụ 11 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng đẳng mol của axit anilin-2,5-disulfonic được sử dụng, thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng đẳng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng và thay vì *m*-toluidin lượng đẳng mol của *o*-toluidin được sử dụng. Theo quy trình tổng hợp, 10,0 đương lượng triethylamin được bổ sung và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Để tinh chế thêm, quá trình lọc được thực hiện trên lớp SiO₂ (Celite®). Thu được 0,47 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 47%

Ví dụ 13

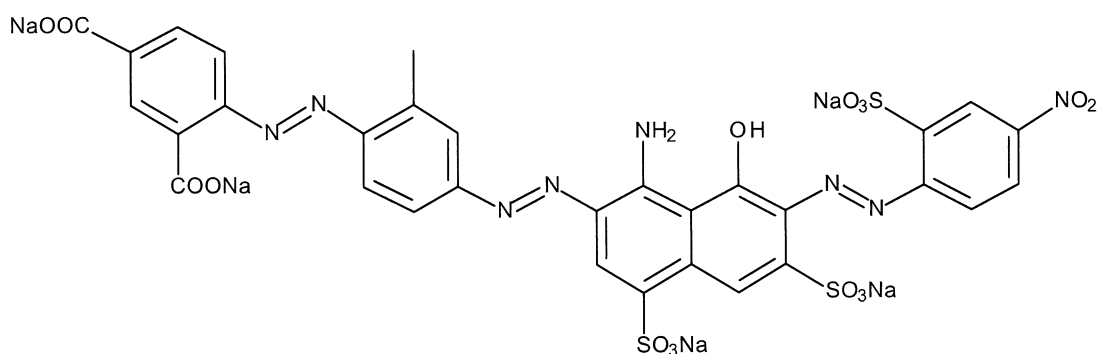
Thuốc nhuộm của Ví dụ 13 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng bằng mol của axit 4-aminophtalic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 2-amino-4-nitrobenzoic được sử dụng. Thu được 0,50 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 50%

Ví dụ 14

Thuốc nhuộm của Ví dụ 13 được điều chế tương tự như Ví dụ 1, khác biệt là thay vì axit 5-aminoisophtalic lượng bằng mol của axit 4-aminophtalic được sử dụng và thay vì axit 4-[(4-amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutanoic lượng bằng mol của axit 4-nitroanilin-2-sulfonic được sử dụng. Thu được 0,52 mmol thuốc nhuộm có công thức cấu tạo



Hiệu suất 52%

Xác định độ ổn định bảo quản của dung dịch thuốc nhuộm trong nước

Giá trị E1/1 được xác định là giá trị độ hấp thụ giả định mà sẽ thu được nếu đo dung dịch 1% khối lượng của hợp chất tương ứng (hòa tan trong nước) được đo trong cuvet có chiều dài đường truyền 1 cm.

Sự thay đổi giá trị E1/1 và sự thay đổi trong $\lambda_{\text{tối đa}}$ được coi là thước đo độ ổn định bảo quản của dung dịch thuốc nhuộm trong nước. Để xác định độ ổn định bảo quản của các thuốc nhuộm theo sáng chế và không theo sáng chế của các Ví dụ A và B và từ 1 đến 14, dung dịch thuốc nhuộm trong nước có nồng độ 19% khối lượng trong mỗi trường hợp được sản xuất và các dung dịch thuốc nhuộm được bảo quản trong bình thủy tinh kín trong 28 ngày ở 45°C. Giá trị E1/1 được xác định trong mỗi trường hợp sau 0 ngày và sau 28 ngày theo quy trình được mô tả ở trên. Mức thay đổi về giá trị E1/1 trong khoảng thời gian này tương ứng với giá trị $\Delta E1/1 = E1/1 (28 \text{ ngày}) - E1/1 (0 \text{ ngày})$. Mức thay đổi về giá trị $\lambda_{\text{tối đa}}$ trong khoảng thời gian này tương ứng với giá trị $\Delta \lambda_{\text{tối đa}} = \lambda_{\text{tối đa}} (28 \text{ ngày}) - \lambda_{\text{tối đa}} (0 \text{ ngày})$.

Ở đây, sự thay đổi về giá trị E1/1 là thước đo cho sự mất đi cường độ màu trong thời gian bảo quản, sự thay đổi về $\lambda_{\text{tối đa}}$ là thước đo cho sự thay đổi của quỹ tích màu trong thời gian bảo quản.

Kết quả được nêu trong bảng 1.

Bảng 1

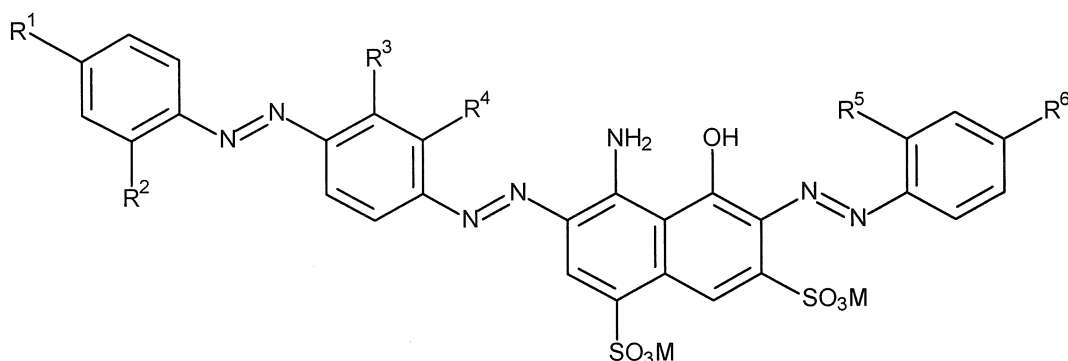
Ví dụ	theo sáng chế	$\lambda_{\text{tối đa}}$ [nm]	$\Delta E1/1$ ở $\lambda_{\text{tối đa}}$	$\Delta \lambda_{\text{tối đa}}$ [nm]
A	không	619	-14	5
B	không	618	-11	-6
1	không	621	-7	-8
2	không	622	-9	-5
3	có	596	<-1	0
4	có	615	-3	-1
5	có	616	<-1	1
6	có	595	-3	0

7	có	596	<-1	1
8	có	613	-3	-1
9	có	613	-2	1
10	có	598	-3	1
11	có	598	-2	-1
12	có	600	-2	0
13	có	625	-3	1
14	có	619	<-1	-1

Kết luận: Như có thể thấy từ bảng 1, dung dịch nước của hợp chất trisazo theo sáng chế của các ví dụ từ 3 đến 14 cho thấy sự thay đổi nhỏ hơn rõ rệt về giá trị độ hấp thụ và tính bằng $\lambda_{\text{tối đa}}$ so với thuốc nhuộm không theo sáng chế của ví dụ A và B và 1 và 2 của tình trạng kỹ thuật, ngay cả sau khi bảo quản tương đối dài trong khoảng thời gian 28 ngày ở nhiệt độ cao 45°C. Điều này có nghĩa là đối với các dung dịch nước của các hợp chất trisazo theo sáng chế, độ bền màu và quỹ tích màu hầu như không thay đổi trong khoảng thời gian 28 ngày, trong khi đối với thuốc nhuộm không theo sáng chế có thể phát hiện được độ lệch đáng kể.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất trisazo có công thức (Ia)



(Ia)

trong đó

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^2 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro hoặc CH_3 ,

R^5 và R^6 độc lập với nhau là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

và

M là hydro, cation kim loại hóa trị một, là amoni hoặc là alkylamoni mà được thế một hoặc nhiều lần giống nhau hoặc khác nhau bằng C_1 - C_4 -alkyl.

2. Hợp chất trisazo theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^2 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro hoặc CH_3 ,

và

R^5 và R^6 độc lập với nhau là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc alkylamoni mà được thế một hoặc nhiều lần giống nhau hoặc khác nhau bằng C_1 - C_2 -alkyl.

3. Hợp chất trisazo theo điểm 1 hoặc 2, đặc trưng ở chỗ

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^2 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro hoặc CH_3 ,

và

R^5 và R^6 độc lập với nhau là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni, trimetylamoni hoặc trietylamoni.

4. Hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, đặc trưng ở chỗ

R^1 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^2 là SO_3M hoặc $COOM$,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni, trimetylamoni hoặc trietylamoni.

5. Hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, đặc trưng ở chỗ

R^1 là SO_3M ,

R^2 là SO_3M ,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc trietylamoni.

6. Hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, đặc trưng ở chỗ

R^1 là $COOM$,

R^2 là $COOM$,

R^3 và R^4 là hydro hoặc CH_3 ,

miễn là R^3 và R^4 không đồng thời là hydro và không đồng thời là CH_3 ,

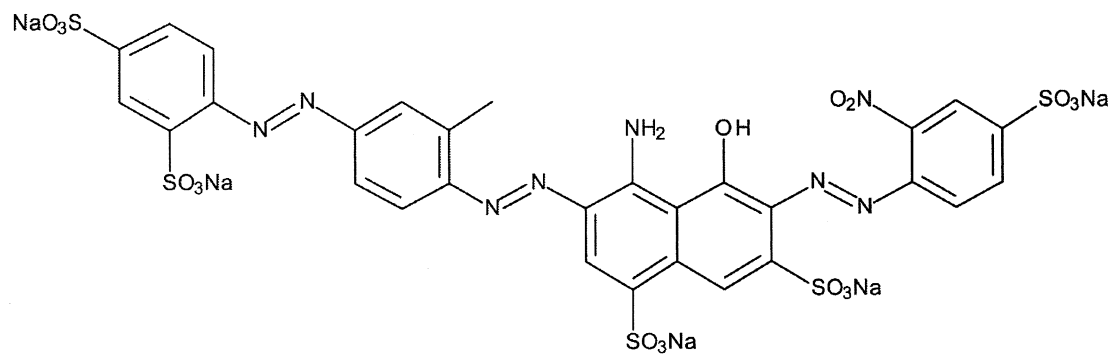
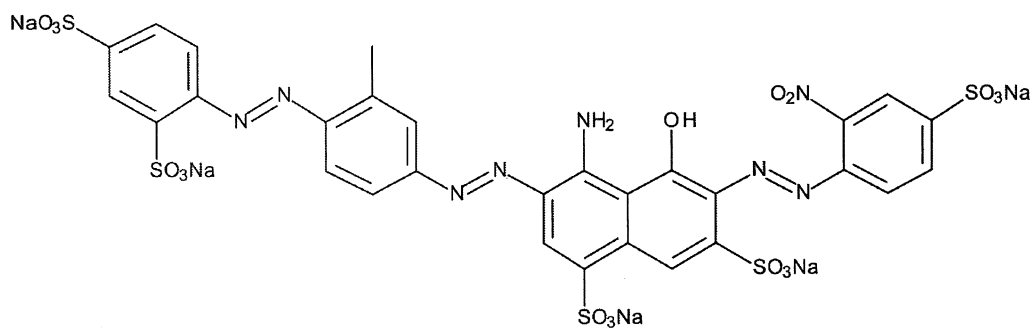
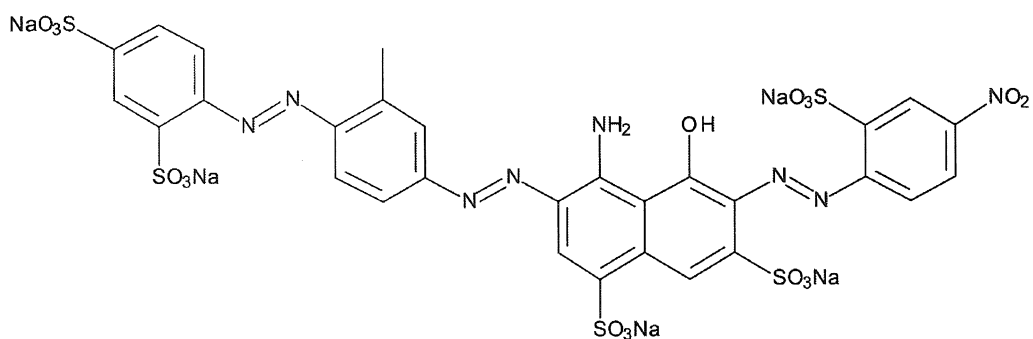
R^5 và R^6 là SO_3M , $COOM$ hoặc NO_2 ,

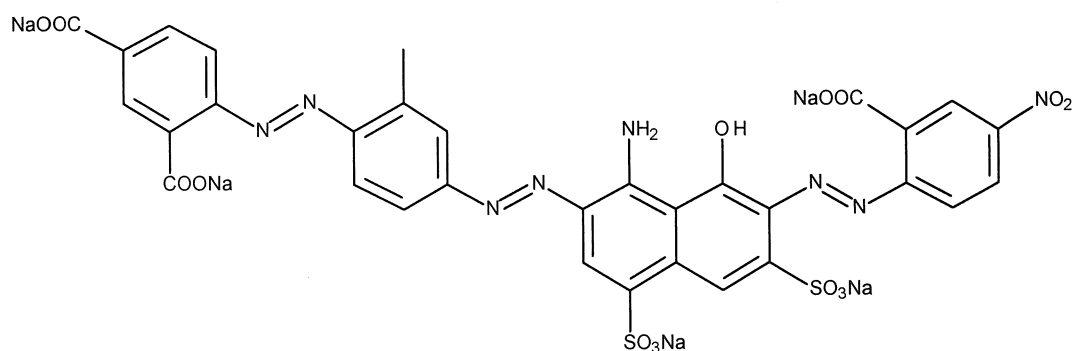
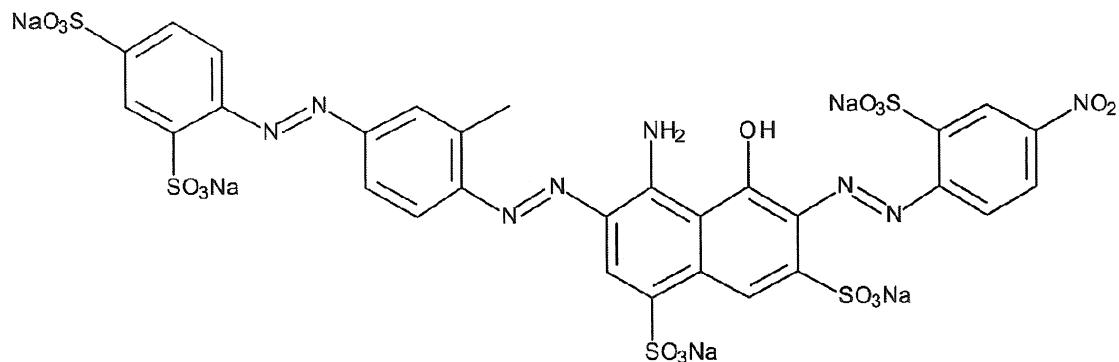
miễn là một trong các gốc R^5 hoặc R^6 là NO_2 ,

và

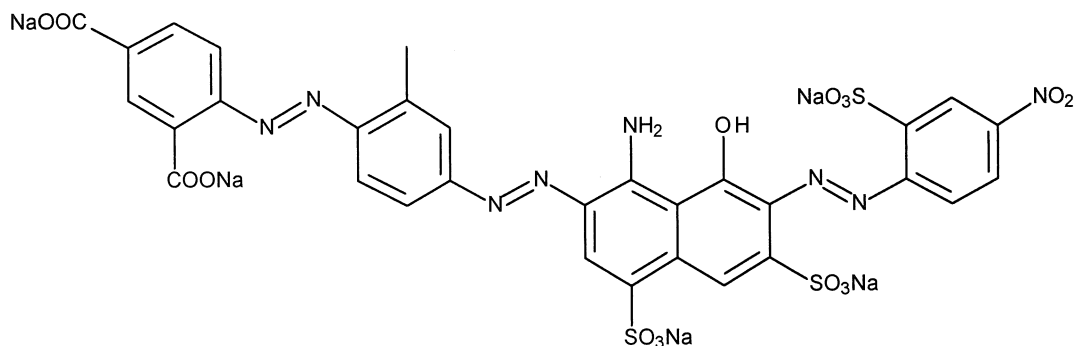
M là hydro, natri, kali, lithi, amoni hoặc trietylamoni.

7. Hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, đặc trưng ở chỗ chúng tương ứng với công thức



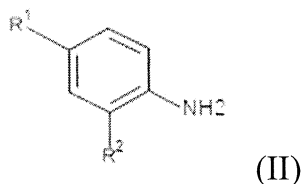


hoặc



8. Quy trình nhuộm và in các vật liệu chứa xenluloza, da động vật, lông động vật, vỏ trứng, vật liệu xốp và kim loại, đặc trưng ở chỗ thuốc nhuộm được sử dụng là ít nhất một hợp chất triazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.
9. Chế phẩm nhuộm chứa ít nhất một hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.
10. Chế phẩm nhuộm theo điểm 9, đặc trưng ở chỗ chế phẩm này là chế phẩm lỏng.

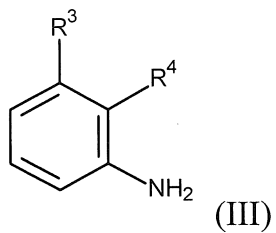
11. Chế phẩm nhuộm theo điểm 9 hoặc 10, đặc trưng ở chỗ chế phẩm này chứa từ 0,5% đến 25% khối lượng là ít nhất một hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong mỗi trường hợp dựa trên chế phẩm tổng thể.
12. Chế phẩm nhuộm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 11, đặc trưng ở chỗ chế phẩm này chứa 40% đến 99% khối lượng là nước và tùy ý một hoặc nhiều chất phụ gia từ nhóm bao gồm N-metyl-2-pyrrolidon, 2-pyrrolidon, 2-hexylpyrrolidon, hydroxyetylpyrrolidon, 2-propanol, etandiol, hexan-1,2-diol, butan-1,2-diol, trimetylolpropan, dietylen glycol, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol monobutyl ete, dipropylen glycol monobutyl ete, glyxerol, butyl lactat, ure, sulfolan, glycol ete và chất kháng sinh trong tổng lượng từ 0,01% đến 50% khối lượng, dựa trên chế phẩm tổng thể.
13. Chế phẩm nhuộm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, đặc trưng ở chỗ chế phẩm này chứa từ 40% đến 99% khối lượng là ít nhất một dung môi từ nhóm bao gồm N-metyl-2-pyrrolidon, 2-pyrrolidon, 2-hexylpyrrolidon, hydroxyetylpyrrolidon, 2-propanol, etandiol, hexan-1,2-diol, butan-1,2-diol, trimetylolpropan, dietylen glycol, dietylen glycol monobutyl ete, trietylen glycol monobutyl ete, dipropylen glycol monobutyl ete, glyxerol, butyl lactat và tùy ý một hoặc nhiều chất phụ gia từ nhóm bao gồm ure, sulfolan, glycol ete, chất kháng sinh trong tổng lượng từ 0,01% đến 50% khối lượng, dựa trên chế phẩm tổng thể.
14. Quy trình điều chế hợp chất trisazo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, đặc trưng ở chỗ ít nhất một hợp chất có công thức (II)



trong đó

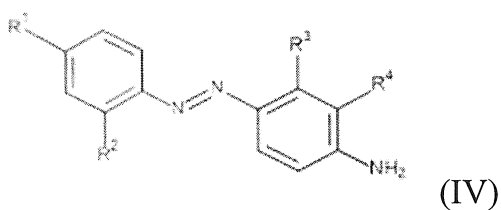
R^1 và R^2 có các định nghĩa được xác định trong điểm 1,

được phản ứng với chất phản ứng diazo hóa, và hỗn hợp phản ứng thu được sau đó được phản ứng với ít nhất một hợp chất có công thức (III)



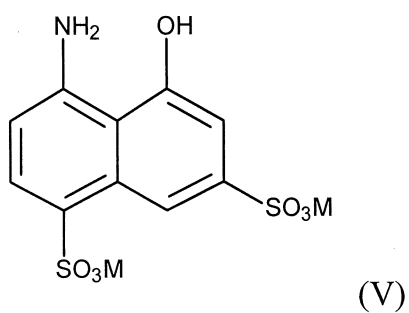
trong đó

R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định trong điểm 1,
để tạo ra hợp chất trung gian có công thức (IV)

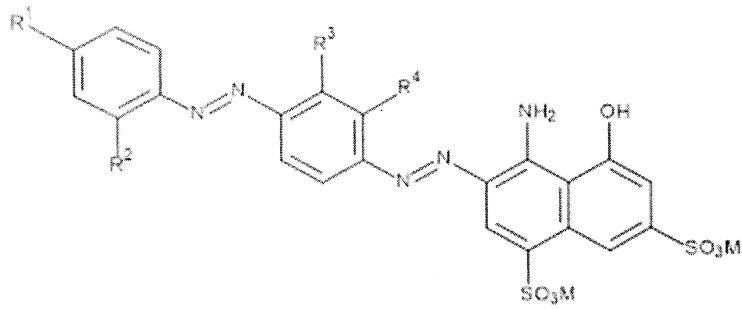


trong đó

R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định trong điểm 1,
và hợp chất trung gian có công thức (IV) sau đó được phản ứng với chất phản
ứng diazo hóa, và sau đó hỗn hợp phản ứng thu được theo cách này được phản
ứng với hợp chất có công thức (V)



để tạo ra hợp chất trung gian có công thức (VI)

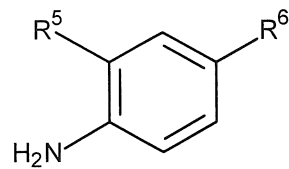


(VI)

trong đó

R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có các định nghĩa được xác định trong điểm 1,

và sau đó hợp chất trung gian có công thức (VI) được phản ứng tiếp với sản phẩm phản ứng có thể thu được bằng cách cho hợp chất có công thức (VII)



(VII)

trong đó

R^5 và R^6 có các định nghĩa được xác định trong điểm 1,

phản ứng với chất phản ứng diazo hóa, và hợp chất trisazo có công thức (I) mà được tạo thành sau đó được tách bằng cách lọc hỗn hợp phản ứng.