



(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)



1-0049095

(51)^{2020.01} C09B 62/255; C09D 11/328; D06P 3/66; (13) B
C09B 67/22

(21) 1-2022-01277

(22) 24/06/2020

(86) PCT/EP2020/067678 24/06/2020

(87) WO2021/018485 04/02/2021

(30) 19188794.2 29/07/2019 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/05/2022 410A

(73) Archroma (Switzerland) GmbH (CH)

Hardstrasse 1, 4133 Pratteln, Switzerland

(72) CHRISTNACHER, Hubert Jean Luc (FR); EHRET, Fanny (FR); NICOLLET,
Michael (FR); GRACIET, Jean-Christophe (FR); ROENTGEN, Georg (DE).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH, HỖN HỢP THUỐC NHUỘM VÀ QUY TRÌNH
ĐIỀU CHẾ THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH

(57) Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm hoạt tính có công thức:



Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp thuốc nhuộm có chứa thuốc nhuộm hoạt tính đã nêu, quy trình điều chế thuốc nhuộm hoạt tính, quy trình nhuộm hoặc in vật liệu sợi có chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ, và mực chứa nước bao gồm thuốc nhuộm hoạt tính đã nêu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm hoạt tính phức đồng nhuộm màu xanh lam có hai nhóm phản ứng sợi, hỗn hợp có chứa thuốc nhuộm phức đồng đã nêu, quy trình điều chế chúng và sử dụng chúng trong nhuộm hoặc in vật liệu sợi dệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

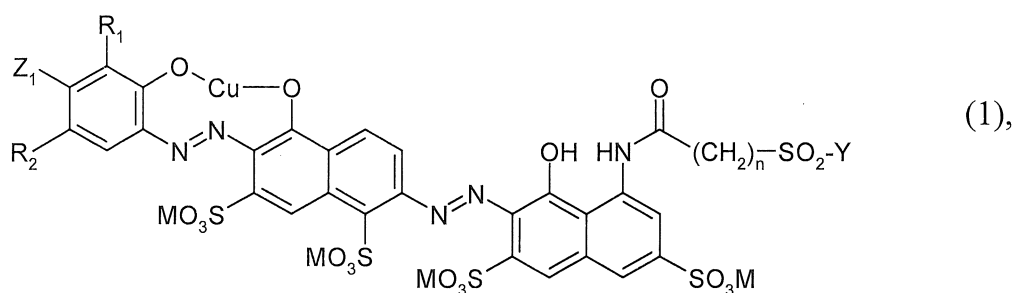
Thuốc nhuộm phức đồng hoạt tính sợi có thể được sử dụng để nhuộm và in vật liệu sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ, chẳng hạn như bông hoặc len, đã được biết đến và mô tả, ví dụ, trong đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 4885360, US 527886, đơn sáng chế Anh số GB 2239024 và đơn sáng chế Đức số DE 3707549.

Ngày nay thuốc nhuộm hoạt tính được yêu cầu phải có đủ tính chất và đồng thời phải dễ dàng rửa sạch thuốc nhuộm không bắt màu. Chúng cũng phải có hiệu suất nhuộm tốt và độ phản ứng cao, yêu cầu là tạo ra đặc biệt là đồ nhuộm và bản in có mức độ bắt màu cao. Thuốc nhuộm cũng phải thu được đồ nhuộm và bản in có tính chất bền màu tốt, ví dụ như tính chất bền ánh sáng và bền ướt. Thuốc nhuộm phức kim loại hoạt tính sợi đã biết cho đến nay không đáp ứng tất cả các yêu cầu này. Cụ thể, đồ nhuộm được nhuộm bằng thuốc nhuộm đã biết không đủ độ bền rửa và độ bền clo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, vấn đề đặt ra của sáng chế là tìm kiếm thuốc nhuộm hoạt tính sợi màu xanh lam cải tiến mới có các tính chất đặc trưng như trên ở mức độ cao để nhuộm hoặc in vật liệu dạng sợi.

Theo đó, sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm hoạt tính có công thức:



trong đó

M là hydro, kim loại kiềm hoặc tương đương của kim loại kiềm thổ,

Z₁ là vinyl, β-sulfatoethylsulfonyl hoặc gốc -NHCO-(CH₂)₃-SO₂-CH₂CH₂Cl,

R₁ là H hoặc sulfo, và

R₂ là H, methyl, metoxy hoặc sulfo,

n là 3,

Y là vinyl hoặc gốc -CH₂-CH₂-U và U là -Cl hoặc -OSO₃H.

Mô tả chi tiết sáng chế

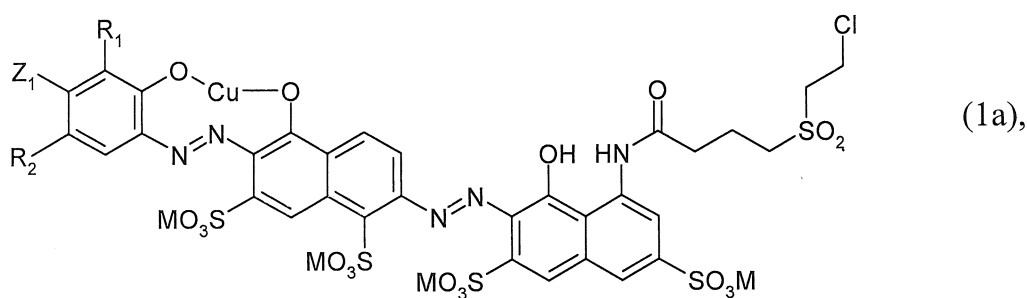
Thuốc nhuộm có công thức (1) chứa ít nhất 3, tốt hơn là 3 đến 5, và đặc biệt là 4 hoặc 5 nhóm sulfo. Nhóm sulfo -SO₃M ở dạng axit tự do (M là hydro) hoặc tốt hơn là ở dạng muối. Các muối thích hợp, ví dụ, muối kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ. Các muối khác được xem xét là muối amoni, muối của amin hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng. Các ví dụ có thể được đề cập là muối natri, liti, kali hoặc amoni, muối mono-, di- hoặc tri-etanolamin hoặc hỗn hợp muối Na/Li hoặc Na/Li/NH₄.

Z₁ tốt hơn là β-sulfatoethylsulfonyl hoặc -NHCO-(CH₂)₃-SO₂-CH₂CH₂Cl.

Phương án được ưu tiên của sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1), trong đó R₁ là H.

Theo phương án nhất định, Y là gốc -CH₂-CH₂-U và U là -Cl hoặc -OSO₃H, tốt hơn U là Cl.

Đặc biệt được ưu tiên là thuốc nhuộm có công thức:



trong đó:

M như được xác định ở trên,

Z_1 là β -sulfatoethylsulfonyl hoặc $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,

R_1 là H hoặc sulfo, và

R_2 là H, methyl, metoxy hoặc sulfo.

Thuốc nhuộm theo sáng chế thể hiện khả năng tương thích cao với các thuốc nhuộm hoạt tính khác và do đó có thể được sử dụng kết hợp với các thuốc nhuộm khác để điều chỉnh màu cụ thể hoặc trong hỗn hợp lưỡng sắc hoặc ba màu.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến hỗn hợp thuốc nhuộm bao gồm:

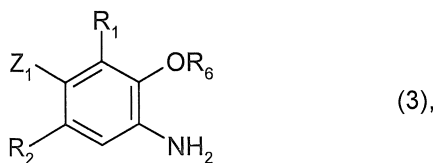
- (A) từ 20 đến 60%, tốt hơn là 25 đến 55%, đặc biệt là từ 30 đến 50% một hoặc nhiều thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1) theo khối lượng, và
 - (B) từ 40 đến 80%, tốt hơn là từ 45 đến 75%, cụ thể là từ 50 đến 70% ít nhất một thuốc nhuộm hoạt tính nhuộm xanh lam, vàng, cam hoặc nâu khác so với thuốc nhuộm có công thức (1) theo khối lượng,
- mỗi tỷ lệ phần trăm dựa trên tổng toàn bộ các thuốc nhuộm.

Các ví dụ về thuốc nhuộm thích hợp làm thành phần (B) trong hỗn hợp theo sáng chế là C.I. R BL 19, C.I. R BL 49, C.I. R BL 100, C.I. R BL 101, C.I. R BL 144, C.I. R BL 145, C.I. R BL 146, C.I. R BL 147, C.I. R BL 194, C.I. R BL 198, C.I. R BL 220, C.I. R BL 221, C.I. R BL 222, C.I. R BL 223, C.I. R BL 225, C.I. R BL 235, C.I. R BL 244, C.I. R BL 260, C.I. R BL 261, C.I. R BL 262, C.I. R BL 268, C.I. R BL 269, C.I. R BL 275, C.I. R BL 279, C.I. R BL 282, C.I. R BL 284, C.I. R YE 95, C.I. R YE 143, C.I. R YE 168, C.I. R YE 174, C.I. R YE 175, C.I. R YE 205, C.I. R YE 206, C.I. R YE 207, C.I. R YE 208, C.I. R YE 209, C.I. R YE 210, C.I. R YE 214, C.I. R YE 217, C.I. R YE 218, C.I. R YE 219, C.I. R YE 222, C.I. R hoặc 13, C.I. R hoặc 35, C.I. R hoặc 116, C.I. R hoặc 131, C.I. R hoặc 132, C.I. R hoặc 133, C.I. R hoặc 134, C.I. R hoặc 135, C.I. R hoặc 137, C.I. R hoặc 140 và C.I. R hoặc 143.

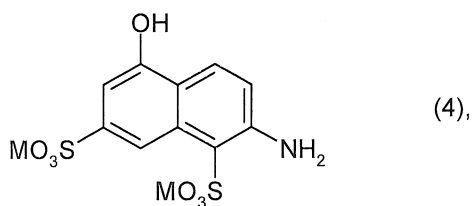
Tốt hơn là, hỗn hợp thuốc nhuộm theo sáng chế bao gồm một hoặc nhiều thuốc nhuộm được lựa chọn từ C.I. R BL 220, C.I. R BL 235, C.I. R BL 19 và C.I. R BL 279 làm thành phần (B).

Sáng chế còn đề cập đến quy trình điều chế thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1), quy trình bao gồm:

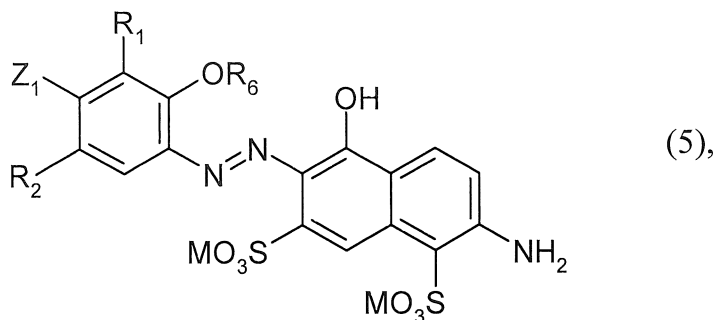
(a) diazo hóa hợp chất có công thức:



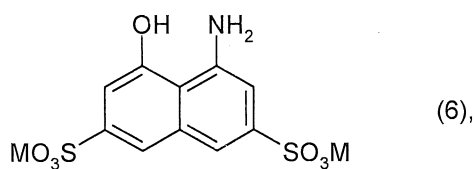
trong đó R_1 , R_2 và Z_1 có ý nghĩa như được xác định ở trên và R_6 là H hoặc C_1 - C_6 alkyl; và cho muối diazoni thu được sau đó phản ứng với thành phần liên kết có công thức:



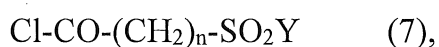
trong đó M như được xác định ở trên; theo đó thu được hợp chất azo có công thức:



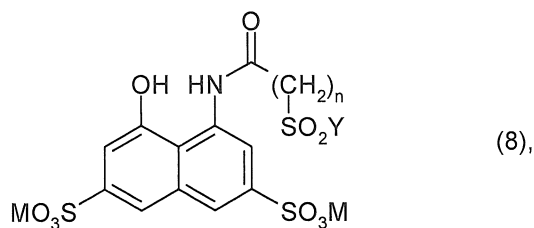
trong đó R_1 , R_2 , Z_1 , R_6 , M và p như được xác định ở trên; (b) cho hợp chất có công thức:



trong đó M như được xác định ở trên, phản ứng với hợp chất có công thức:



trong đó Y và n như được xác định ở trên, theo đó tạo ra hợp chất có công thức:



trong đó M, Y và n như được xác định ở trên;

(c) diazo hóa hợp chất có công thức (5) được điều chế trong bước (a) và cho muối diazoni thu được sau đó phản ứng với thành phần liên kết có công thức (8) được điều chế trong bước (b); và

(d) cho thuốc nhuộm bisazo được điều chế trong bước (c) phản ứng với muối Cu(II) trong dung dịch chứa nước ở pH < 7 theo đó tạo ra thuốc nhuộm phức đồng có công thức (1).

Các sản phẩm có công thức (3), (4), (6) và (7) đã biết hoặc có thể được điều chế theo các phương pháp đã biết.

Các hợp chất phù hợp có công thức (3) là, ví dụ, 2-hydroxy-4-β-sulfatoethyl-1-aminobenzen, 2-hydroxy-5-metoxi-4-β-sulfatoethyl-1-aminobenzen, 2-hydroxy-5-metyl-4-β-sulfatoethyl-1-aminobenzen, 2-metoxi-4-β-sulfatoethyl-1-aminobenzen, 2-hydroxy-4-[4-(β-cloetyl)butyrylamino]-1-aminobenzen và 2-metoxi-4-[4-(β-cloetyl)butyrylamino]-1-aminobenzen.

Trong bước (a), các amin có công thức (3) thường được diazo hóa ở nhiệt độ thấp trong dung dịch axit vô cơ chứa nước thông qua tác dụng của axit nitrơ và phản ứng với thành phần liên kết của công thức (4) được thực hiện ở pH axit yếu, trung tính hoặc kiềm yếu.

Ví dụ cụ thể đối với clorua axit có công thức (7) là: Cl-CO-(CH₂)₃-SO₂-(CH₂)₂-Cl và Cl-CO-(CH₂)₃-SO₂-CH=CH₂.

Các hợp chất có công thức (7) đã được biết đến hoặc có thể được điều chế tương tự như các hợp chất đã biết như được mô tả, ví dụ trong công bố đơn sáng chế Anh số GB-A-1155149.

Ở bước (b), hợp chất amin có công thức (6) được chuyển hóa tốt hơn với hợp chất có công thức (7) trong dung dịch nước, như tương hoặc huyền phù, ở nhiệt độ thấp, ví dụ từ 0°C đến 40°C, và ở pH axit yếu, trung tính hoặc kiềm yếu. Thuận lợi là, hydro halogenua được giải phóng trong quá trình phản ứng trùng ngưng liên tục được trung hòa bằng cách thêm các hydroxit kim loại kiềm trong nước, cacbonat hoặc bicacbonat.

Ở bước (c) chất trung gian có công thức (5) thường được diazo hóa ở nhiệt độ thấp trong dung dịch axit vô cơ chứa nước thông qua tác dụng của axit nitơ và phản ứng với thành phần liên kết có công thức (8) được thực hiện ở pH axit yếu, trung tính hoặc kiềm yếu.

Cuối cùng, trong bước (d), thuốc nhuộm bisazo được điều chế ở bước (c) được phản ứng với muối Cu (II) trong dung dịch chứa nước.

Ví dụ, các muối Cu (II) thích hợp là muối đơn và muối phức của đồng, chẳng hạn như đồng sunfat, đồng clorua, đồng axetat hoặc đồng cacbonat, và các muối đồng của axit salixylic hoặc axit tartaric.

Nếu muối đồng của axit vô cơ được sử dụng, thì phản ứng bắt buộc phải thực hiện với sự có mặt của chất đệm axit, ví dụ chẳng hạn như hydroxit kim loại kiềm hoặc cacbonat hoặc hydroxit kim loại kiềm thổ hoặc cacbonat hoặc muối kim loại kiềm của axit ankancacboxylic thấp hơn, chẳng hạn như axit axetic, hoặc muối kim loại kiềm cơ bản của axit photphoric. Các hợp chất kim loại kiềm hoặc hợp chất kim loại kiềm thổ này, cụ thể là các hợp chất natri, kali và canxi, và tốt hơn là, ví dụ, natri hydroxit, kali hydroxit, canxi hydroxit, natri cacbonat và kali cacbonat, canxi cacbonat, natri bicacbonat, natri axetat, dinatri hydro phosphat và trinatri phosphat.

Muối Cu (II) được sử dụng với lượng đẳng mol, sao cho một nguyên tử đồng được đưa vào trên một phân tử của hợp chất có công thức (1) được tạo thành. Quá trình kim loại hóa thường được hoàn thành ở nhiệt độ phòng.

Bởi vì các bước quy trình riêng lẻ được đề cập ở trên có thể được thực hiện theo các trình tự khác nhau và nếu thích hợp trong một số trường hợp, có thể thực hiện đồng thời các biến thể quy trình khác nhau. Phản ứng thường được thực hiện theo từng bước liên tiếp, thứ tự của các phản ứng đơn giản, đã biết theo từng phản ứng, giữa các thành phần phản ứng riêng lẻ được xác định bởi các điều kiện cụ thể.

Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1) theo sáng chế có mặt ở dạng axit tự do hoặc tốt hơn là ở dạng muối của chúng. Các muối được xem xét, ví dụ là kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và muối amoni hoặc muối của amin hữu cơ. Các muối natri, liti, kali và amoni và muối của mono-, di- và tri-etanolamin có thể được đề cập làm ví dụ.

Thuốc nhuộm hoạt tính sợi theo sáng chế thích hợp để nhuộm và in, đặc biệt là để in, nhiều loại vật liệu, đặc biệt là vật liệu sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ. Ví dụ như giấy, lụa, da, len, sợi polyamit và polyuretan, và đặc biệt là tất cả các loại vật liệu sợi xenluloza. Các vật liệu sợi như vậy, ví dụ, sợi xenluloza tự nhiên, chẳng hạn như bông, lanh và sợi gai dầu, xenlulo và xenlulo tái sinh. Thuốc nhuộm theo sáng chế cũng thích hợp để nhuộm hoặc in các loại sợi chứa nhóm hydroxyl có trong sợi pha, ví dụ hỗn hợp của bông và sợi polyester hoặc sợi polyamit.

Theo đó, sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng thuốc nhuộm hoạt tính theo sáng chế để nhuộm hoặc in vật liệu chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ, đặc biệt là các vật liệu sợi có chứa bông, hay nói cách khác là quy trình để nhuộm hoặc in vật liệu sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ, trong đó thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1) được sử dụng.

Thuốc nhuộm hoạt tính theo sáng chế có thể được áp dụng cho vật liệu sợi và bắt màu vào sợi theo nhiều cách khác nhau, đặc biệt là ở dạng dung dịch thuốc nhuộm chứa nước hoặc thuốc nhuộm in. Chúng phù hợp cho cả quá trình xả và nhuộm theo quy trình nhuộm thấm (pad dying); chúng có thể được sử dụng ở nhiệt độ nhuộm thấp và chỉ cần thời gian hấp ngắn trong quy trình thấm-hấp. Mức độ bắt màu cao và thuốc nhuộm không bắt màu có thể được rửa sạch một cách dễ dàng, sự khác biệt giữa mức độ xả và mức độ bắt màu là rất nhỏ, có nghĩa là tổn thất xả phòng là rất nhỏ. Thuốc nhuộm hoạt

tính theo sáng chế cũng thích hợp để in, đặc biệt là trên vải bông, và cũng để in các loại sợi chứa nitơ, ví dụ len hoặc tơ tằm hoặc các loại vải pha có chứa len.

Đồ nhuộm và bản in được tạo ra bằng cách sử dụng thuốc nhuộm hoạt tính theo sáng chế có độ bền nhuộm cao và độ ổn định liên kết sợi thuốc nhuộm cao trong cả khoảng axit và kiềm, đồng thời có độ bền với ánh sáng và đặc tính bền ướt rất tốt, chẳng hạn như độ bền với giặt, với nước, với nước biển, nhuộm đề (cross-dye) và mồ hôi. Đặc biệt, đồ nhuộm và bản in thu được thể hiện đặc tính độ bền clo và độ bền giặt được cải thiện so với thuốc nhuộm đã biết.

Thuốc nhuộm có công thức (1) theo sáng chế cũng thích hợp làm chất màu để sử dụng trong hệ thống ghi. Các hệ thống ghi như vậy, ví dụ, máy in phun mực có bán trên thị trường để in trên giấy hoặc dệt, hoặc các dụng cụ viết, chẳng hạn như bút máy hoặc bút bi, và đặc biệt là máy in phun mực. Vì mục đích đó, thuốc nhuộm theo sáng chế lần đầu tiên được đưa vào dạng phù hợp để sử dụng trong hệ thống ghi. Ví dụ, dạng thích hợp là mực chứa nước, bao gồm thuốc nhuộm theo sáng chế làm chất tạo màu. Các loại mực có thể được chuẩn bị theo cách thông thường bằng cách trộn các thành phần riêng lẻ với nhau với lượng nước mong muốn.

Các vật liệu sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nitơ được đề cập ở trên được xem xét làm chất nền, đặc biệt là vật liệu sợi bông. Vật liệu sợi tốt hơn là vật liệu sợi dệt.

Chất nền cũng được xem xét là màng giấy và nhựa.

Các ví dụ về giấy, có thể đề cập đến giấy phun mực có bán trên thị trường, giấy ảnh, giấy bóng, giấy tráng nhựa, ví dụ: giấy phun mực Epson, giấy ảnh Epson, giấy bóng Epson, phim bóng Epson, giấy phun mực đặc biệt của HP, giấy bóng ảnh Encad và giấy ảnh Ilford. Màng nhựa, ví dụ, trong suốt hoặc đục/ mờ. Màng nhựa thích hợp ví dụ là màng trong suốt 3M.

Tùy thuộc vào bản chất của việc sử dụng, ví dụ in dệt hoặc in giấy, có thể cần đến ví dụ độ nhớt hoặc các đặc tính vật lý khác của mực, đặc biệt là các đặc tính có ảnh hưởng đến ái lực với chất nền được đề cập, để được điều chỉnh cho phù hợp.

Thuốc nhuộm được sử dụng trong mực chứa nước tốt hơn nên có hàm lượng muối thấp, nghĩa là chúng phải có tổng hàm lượng muối dưới 0,5% theo khối lượng, dựa trên khối lượng của thuốc nhuộm. Thuốc nhuộm có hàm lượng muối tương đối cao do quá trình điều chế và/hoặc kết quả của việc bổ sung chất pha loãng sau đó có thể được khử muối, ví dụ bằng các quy trình phân tách màng, chẳng hạn như siêu lọc, thẩm thấu ngược hoặc thẩm tách.

Tốt hơn là mực có tổng hàm lượng thuốc nhuộm từ 1 đến 35% theo khối lượng, đặc biệt là từ 1 đến 30% theo khối lượng và tốt hơn là từ 1 đến 20% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực. Giới hạn dưới được ưu tiên trong trường hợp này là giới hạn 1,5% theo khối lượng, tốt hơn là 2% theo khối lượng và đặc biệt là 3% theo khối lượng.

Mực có thể bao gồm dung môi hữu cơ hòa tan trong nước, ví dụ rượu C₁-C₄, ví dụ metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol hoặc isobutanol; các amit, ví dụ dimethylformamit hoặc dimethylacetamit; xeton hoặc rượu xeton, ví dụ axeton hoặc rượu diacetone; ete, ví dụ tetrahydrofuran hoặc dioxan; hợp chất dị vòng chứa nitơ, ví dụ N-metyl-2-pyrrolidon hoặc 1,3-dimetyl-2-imidazolidon, polyalkylen glycols, ví dụ polyetylen glycol hoặc polypropylen glycol; các C₂-C₆alkylen glycol và thioglycol, ví dụ etylen glycol, propylen glycol, butylen glycol, trietylen glycol, thiodiglycol, hexylen glycol và dietylen glycol; rượu đa chức khác, ví dụ glyxerol hoặc 1,2,6-hexanetriol; và C₁-C₄alkyl ete của rượu polyhyric, ví dụ 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxy)etanol, 2-(2-etoxyetoxy)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxy)etoxy]etanol hoặc 2-[2-(2-etoxyetoxy)etoxy]etanol; tốt hơn là N-metyl-2-pyrrolidon, dietylen glycol, glyxerol hoặc đặc biệt là 1,2-propylen glycol, thông thường với lượng từ 2 đến 30 % theo khối lượng, tốt hơn là từ 5 đến 30% theo khối lượng và tốt hơn là từ 10 đến 25 % theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực.

Ngoài ra, mực cũng có thể bao gồm chất hòa tan, ví dụ ϵ -caprolactam.

Mực có thể bao gồm chất làm đặc có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp, không kể những chất khác nhằm mục đích điều chỉnh độ nhớt.

Ví dụ về chất làm đặc có thể được đề cập bao gồm chất làm đặc alginat có sẵn trên thị trường, este tinh bột hoặc este bột đậu, đặc biệt là natri alginat riêng hoặc trong hỗn hợp với xenluloza biến tính, ví dụ metyl xenluloza, etyl xenluloza, cacboxymetyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza, metyl hydroxyetyl xenluloza, hydroxypropyl xenluloza hoặc hydroxypropyl metyl xenluloza, đặc biệt tốt hơn là có từ 20 đến 25% cacboxymetyl xenluloza theo khối lượng. Các chất làm đặc tổng hợp cũng có thể được đề cập, ví dụ, các chất dựa trên axit poly(met)acrylic hoặc poly(met)acrylamit và polyalkylen glycol có khối lượng phân tử, ví dụ từ 2000 đến 20000, chẳng hạn như ví dụ polyetylen glycol hoặc polypropylen glycol hoặc polyalkylen glycol hỗn hợp của etylen oxit và propylen oxit.

Mực có chứa chất làm đặc như vậy, ví dụ, với lượng từ 0,01 đến 2% theo khối lượng, đặc biệt là từ 0,01 đến 1% theo khối lượng và tốt nhất là từ 0,01 đến 0,5% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực.

Mực này cũng có thể bao gồm các chất đệm, ví dụ borax, borat, phosphat, polyphosphat hoặc xitrat. Các ví dụ có thể được đề cập bao gồm borax, natri borat, natri tetraborat, natri dihydro phosphat, dinatri hydro phosphat, natri tripolyphosphat, natri pentapolyphosphat và natri xitrat. Chúng được sử dụng đặc biệt với lượng từ 0,1 đến 3% theo khối lượng, tốt nhất là từ 0,1 đến 1% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực, để thiết lập giá trị pH, ví dụ, từ 4 đến 9, đặc biệt là từ 5 đến 8,5.

Mực có thể bao gồm chất hoạt động bề mặt hoặc chất giữ ẩm như là các chất phụ gia khác.

Chất hoạt động bề mặt thích hợp bao gồm chất hoạt động bề mặt anion hoặc không ion có sẵn trên thị trường. Ví dụ, urê hoặc hỗn hợp natri lactat (thuận lợi là ở dạng dung dịch chứa nước 50% đến 60%) và glyxerol và/hoặc propylen glycol với lượng tốt hơn

là từ 0,1 đến 30% theo khối lượng, đặc biệt là từ 2 đến 30% theo khối lượng được xem xét như là chất giữ ẩm trong mực theo sáng chế.

Ưu tiên là mực có độ nhớt từ 1 đến 40 mPa·s, đặc biệt là từ 1 đến 20 mPa·s và đặc biệt hơn là từ 1 đến 10 mPa·s.

Ngoài ra, mực có thể chứa các chất phụ gia thông thường, ví dụ chất chống tạo bọt hoặc đặc biệt là chất bảo quản ức chế sự phát triển của nấm và/hoặc vi khuẩn. Các chất phụ gia như vậy thường được sử dụng với lượng từ 0,01 đến 1% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực.

Các chất tạo ra formaldehyt, ví dụ paraformaldehyt và trioxan, đặc biệt là dung dịch chứa nước, khoảng từ 30 đến 40% theo khối lượng, các dung dịch formaldehyt, các hợp chất imidazol, ví dụ 2 - (4-thiazolyl) benzimidazol, các hợp chất thiazol, ví dụ là 1,2-benzisothiazolin-3-on hoặc 2-n-octyl-isothiazolin-3-on, các hợp chất iot, nitril, phenol, hợp chất haloalkylthio hoặc các dẫn xuất pyridin, đặc biệt là 1,2-benzisothiazolin-3-on hoặc 2-n -octyl-isothiazolin-3-on được xem xét như là chất bảo quản. Ví dụ, chất bảo quản thích hợp là dung dịch 20% 1,2-benzisothiazolin-3-on trong dipropylen glycol (Proxel® GXL) theo khối lượng.

Ngoài ra, mực theo sáng chế có thể bao gồm các chất phụ gia khác, chẳng hạn như polyme hoặc telome flo hóa, ví dụ polyetoxyperfluoroalcohol (sản phẩm Forafac® hoặc Zonyl®) với lượng, ví dụ từ 0,01 đến 1% theo khối lượng, trên tổng khối lượng của mực.

Đối với phương pháp in phun mực, các giọt mực riêng lẻ được phun lên chất nền từ vòi phun một cách có kiểm soát. Chủ yếu là phương pháp phun mực liên tục và phương pháp thả theo yêu cầu được sử dụng cho mục đích này. Đối với phương pháp phun mực liên tục, các giọt được tạo ra liên tục, các giọt không cần thiết cho hoạt động in được xả vào thùng chứa và tái chế. Mặt khác, đối với phương pháp nhả giọt theo yêu cầu, các giọt được tạo ra như mong muốn và được sử dụng để in; có nghĩa là, các giọt chỉ được tạo ra khi cần thiết cho hoạt động in. Ví dụ, việc sản xuất các giọt có thể được

thực hiện bằng đầu phun mực piezo hoặc bằng năng lượng nhiệt (tia bong bóng). Ưu tiên là in bằng đầu phun mực piezo và in theo phương pháp phun mực liên tục.

Theo đó, sáng chế cũng đề cập đến các loại mực chứa nước chứa thuốc nhuộm có công thức (1) theo sáng chế và việc sử dụng các loại mực này trong phương pháp in phun mực để in nhiều loại chất nền, đặc biệt là vật liệu sợi dệt, các định nghĩa và các ưu tiên được chỉ ra ở trên áp dụng cho thuốc nhuộm, mực in và chất nền.

Thuốc nhuộm theo sáng chế cho thấy hoạt động tích tụ rất tốt, kết cấu cao cấp và mức độ cố định cao, đặc biệt là trong các ứng dụng in trên vật liệu sợi xenluloza.

Các ví dụ sau đây dùng để minh họa sáng chế. Trừ khi có chỉ định khác, nhiệt độ được tính bằng độ C, các phần là phần theo khối lượng và tỷ lệ phần trăm liên quan đến phần trăm theo khối lượng. Các phần theo khối lượng liên quan đến các phần theo thể tích theo tỷ lệ kilôgam trên lít.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1:

(a) 62,2 phần 2-metoxi-4- (β -sulfatoethylsulfonyl) -1-aminobenzen phân tán đều trong 200 phần nước, được diazo hóa ở pH <1,5 và 20°C bằng cách thêm 17,5 phần natri nitrit. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong một giờ và lượng dư nitrit bị khử bằng cách thêm axit sulfamic.

b) 63,9 phần 2-amino-1,7-disulfo-5-hydroxynaphtalen được phân tán đều trong 700 phần nước và pH được thiết lập ở 6,0 bằng cách sử dụng dung dịch natri hydroxit 30%. Bằng cách thêm đá, nhiệt độ được giữ ở mức từ 5 đến 20°C. Muối diazoni thu được ở (i) sau đó được thêm vào trong 30 phút ở nhiệt độ từ 5 đến 20°C trong khi pH được giữ ở 6,0 bằng cách sử dụng dung dịch natri hydroxit 30%.

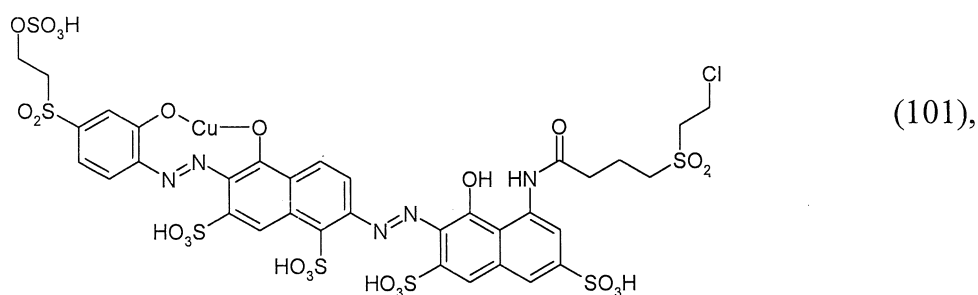
(c) 63,9 phần 1-amino-3,6-disulfo-8-naphthol được phân tán đều trong 400 phần nước và 100 phần nước đá. Bằng cách sử dụng dung dịch natri hydroxit 30%, pH được thiết

lập đến 7,0. Sau khi thêm 300 phần nước đá, 62,5 phần β -cloroethylsulfonylbutyryl clorua được thêm từ từ vào dung dịch trên bằng cách duy trì pH ở 7,0 đến 7,5 bằng cách sử dụng dung dịch soda 20% và nhiệt độ từ 0 đến 10°C.

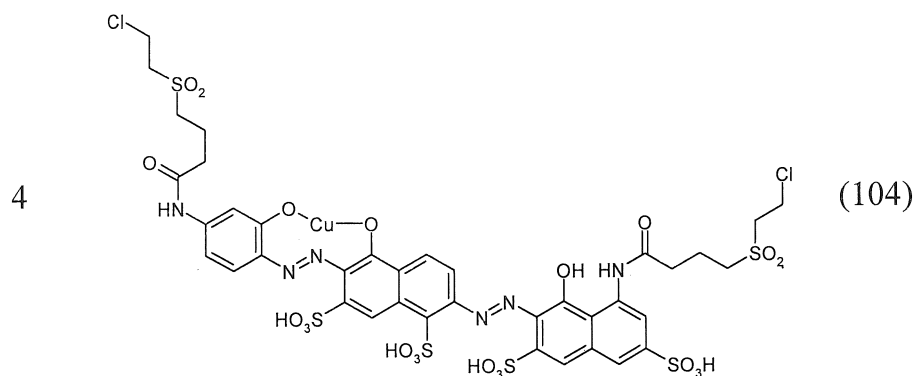
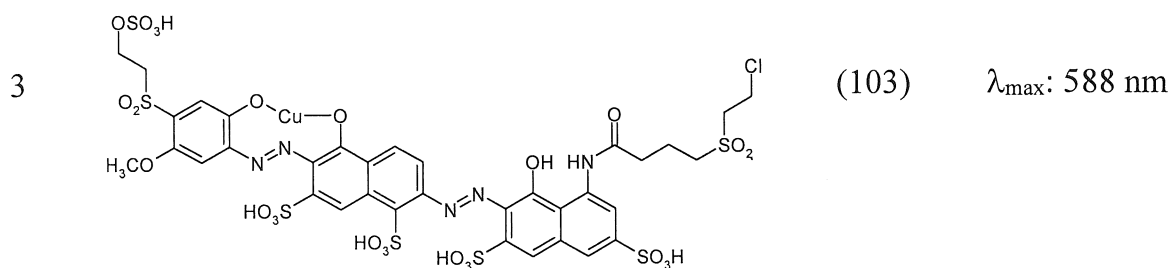
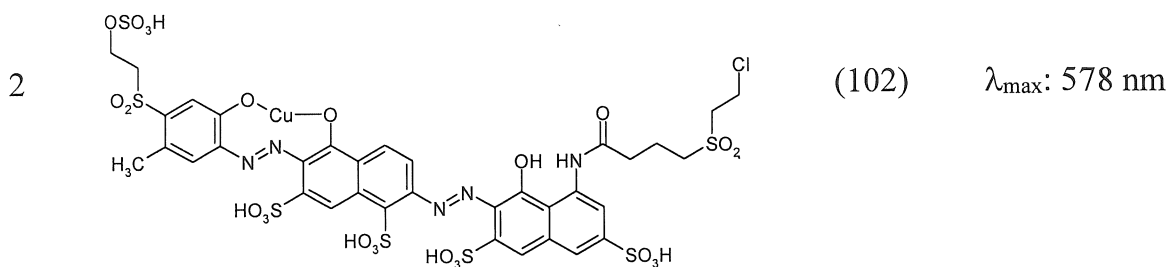
(d) Trộn 150 phần nước, 150 phần nước đá và 60 phần axit clohydric (32%). Thêm từ từ vào hỗn hợp này hỗn hợp của hợp chất thu được theo (b) và 17,5 phần natri nitrit có pH <1,5 và nhiệt độ từ 0 đến 15°C. Hỗn hợp thu được được khuấy trong 30 phút. Nitrit dư bị khử bằng cách thêm axit sulfamic.

(e) hỗn hợp thu được theo (d) được thêm trong 1 giờ ở pH 6,5 và ở nhiệt độ 0-20°C vào hỗn hợp thu được theo (c) được làm lạnh sơ bộ với 150 phần nước đá. pH được giữ ở giá trị 6,5 bằng cách sử dụng dung dịch natri hydroxit 30%. Sau khi hoàn thành, hỗn hợp được khuấy thêm một giờ.

(f) Hỗn hợp thu được theo (e) được kết hợp với 32,2 phần đồng (II) clorua và pH được thiết lập đến giá trị 4,5 bằng cách sử dụng dung dịch soda 20%. Hỗn hợp thu được sau đó được khuấy ở pH 4,5 được giữ bằng dung dịch soda 20% trong 30 giờ ở 95 đến 100°C. Sau khi hoàn thành phản ứng, pH được điều chỉnh đến 6,0 và thuốc nhuộm thu được được phân tách bằng các phương pháp thông thường đã biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ, bằng cách khử muối dùng màng thẩm tách. Thu được 305 phần thuốc nhuộm thô ($\lambda_{\max}$: 576 nm) có thành phần chính ở dạng axit tự do, tương ứng với công thức:



Ví dụ từ 2 đến 4: Các thuốc nhuộm sau đây, mỗi loại thuốc nhuộm xenluloza có màu từ xanh lam đến tím với đặc tính bền toàn diện tốt, có thể được điều chế theo cách tương tự như được mô tả trong ví dụ 1.



Ví dụ áp dụng 1

Nhuộm thâm hàng loạt:

Trên tấm trải có tác dụng ép của 75% (70%) rượu, vải bông creton đã tẩy trắng (được tẩy hóa chất) được ngâm tẩm với dung dịch nhuộm chứa nước có chứa X g thuốc nhuộm có công thức (104) trong mỗi lít. Theo ví dụ 4, 1 g chất làm ướt (ALBAFLOW® PAD), 20 ml (?) natri hydroxit 36°Bé và 70 ml natri silicat (thủy tinh nước) 38°Bé. Thời gian ngâm là 2 giây. Sau khi đun, vải được cuộn lại và bảo quản trong 24 giờ ở nhiệt độ 25°C. Sau khi bảo quản, vật liệu bông nhuộm được tráng lạnh bằng nước (10 phút), đun sôi trong nước (5 phút) và sau đó được xả lạnh bằng nước (10 phút). Các loại vải bóng mờ màu xanh lam có độ đậm nhạt khác nhau thu được bằng các loại rượu nhuộm từ 1 đến 3 phụ thuộc vào nồng độ thuốc nhuộm (Xg/l).

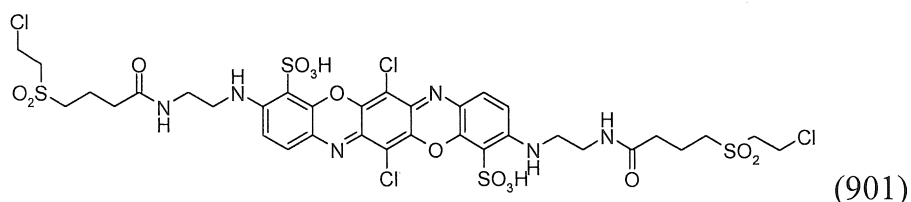
Cường độ nhuộm của thuốc nhuộm được đo bằng phương pháp quang kế. Bảng 1 tóm tắt các đặc tính tích tụ. Thuốc nhuộm được chuẩn bị theo Ví dụ 4 cho thấy các đặc tính tích tụ rất tốt.

Bảng 1: Độ tích tụ: sự phụ thuộc của độ đậm tham chiếu (RD) vào nồng độ thuốc nhuộm

Bể nhuộm	1	2	3
Thuốc nhuộm của Ví dụ 3 [X g/l]	10	20	60
Kết hợp creton tẩy màu	0,76	1,27	2,28
Kết hợp creton ngâm kiềm	1,12	1,88	3,11

Ví dụ áp dụng 2:

Như được mô tả trong ví dụ áp dụng 1, vải bông creton được nhuộm bằng hỗn hợp bao gồm 30,0 phần theo khối lượng của thuốc nhuộm có công thức (103) và 70,0 phần theo khối lượng của thuốc nhuộm có công thức:



Các loại vải bóng xanh có độ đậm nhạt khác nhau thu được bằng các loại rượu nhuộm chứa lượng hỗn hợp thuốc nhuộm khác nhau phụ thuộc vào nồng độ thuốc nhuộm (Xg/l).

Cường độ nhuộm của thuốc nhuộm được đo bằng phương pháp quang kế. Bảng 2 tóm tắt các đặc tính tích tụ. Hỗn hợp thuốc nhuộm có công thức (103) và thuốc nhuộm theo công thức (901) cho thấy đặc tính tích tụ rất tốt.

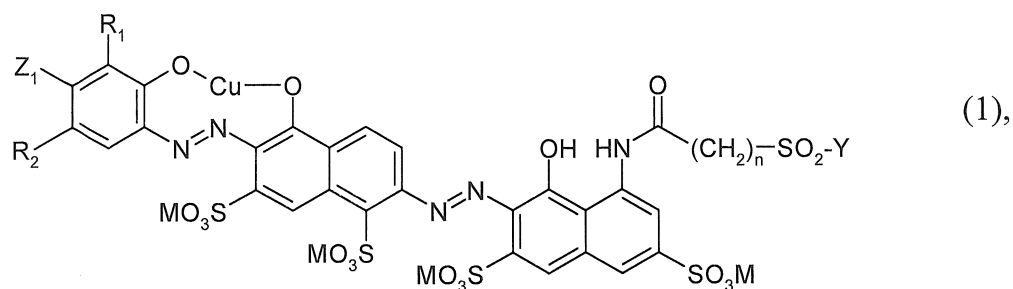
Bảng 2: Độ tích tụ: sự phụ thuộc của độ đậm tham chiếu (RD) vào nồng độ thuốc nhuộm

Nồng độ hỗn hợp nhuộm [%]	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
Độ đậm màu	0,35	0,64	1,19	2,14	2,64	3,15

Vải bông đã tẩy trắng được nhuộm theo phương pháp trên với hỗn hợp 30% thuốc nhuộm theo công thức (103) theo khối lượng và 70% thuốc nhuộm theo công thức (901) theo khối lượng được thử nghiệm độ bền ánh sáng xenon (ISO 105/E03). Các thay đổi về màu sắc được xác định theo thang màu xám (grey marker). Vải được xếp hạng 4.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức:



trong đó

M là hydro, kim loại kiềm hoặc tương đương của kim loại kiềm thổ,

Z₁ là gốc -NHCO-(CH₂)₃-SO₂-CH₂CH₂Cl,

R₁ là H hoặc sulfo, và

R₂ là H, metyl, metoxy hoặc sulfo,

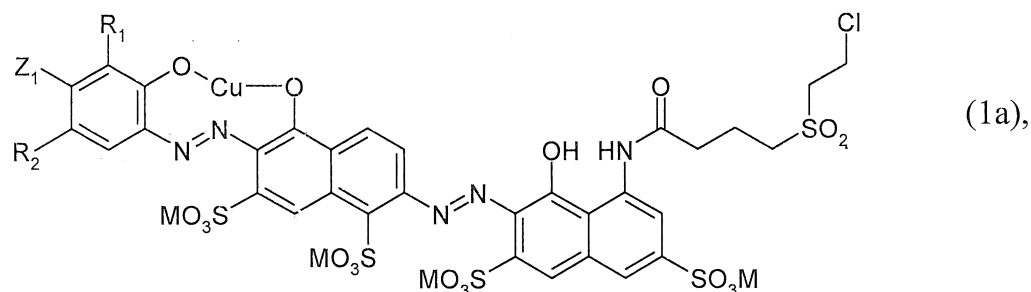
n là số 3,

Y là vinyl hoặc gốc $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ và U là $-\text{Cl}$ hoặc $-\text{OSO}_3\text{H}$.

2. Thuộc nhuộm hoạt tính có công thức (1) theo điểm 1, trong đó R₁ là H.

3. Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó Y là gốc $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ và U là $-\text{Cl}$ hoặc $-\text{OSO}_3\text{H}$, tốt hơn U là Cl .

4. Thuốc nhuộm hoạt tính theo điểm 1, trong đó thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1) là thuốc nhuộm có công thức:



trong đó:

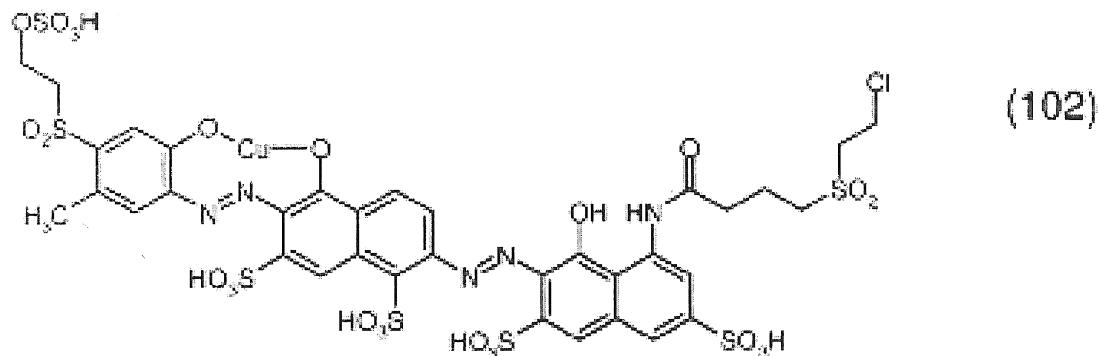
M như được xác định trong điểm 1,

$$Z_1 \text{ là } -\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl},$$

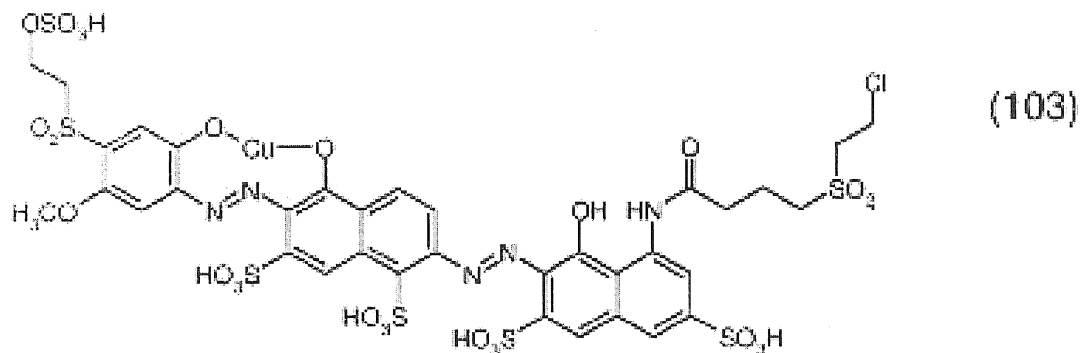
R₁ là H hoặc sulfo, và

R₂ là H, metyl, metoxy hoặc sulfo.

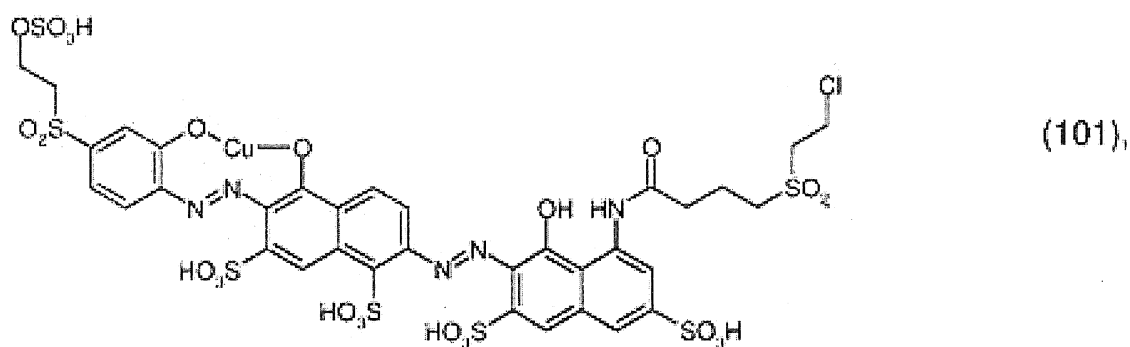
5. Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (102)



6. Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (103)



7. Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (101)



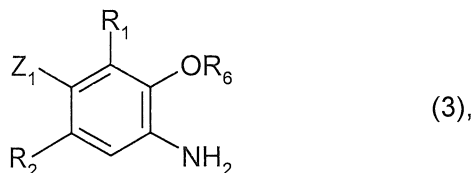
8. Hỗn hợp thuốc nhuộm bao gồm:

- (A) từ 20 đến 60% theo khối lượng một hoặc nhiều thuốc nhuộm hoạt tính theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1-7, và
 - (B) từ 40 đến 80% theo khối lượng ít nhất một thuốc nhuộm hoạt tính màu xanh dương, vàng, cam hoặc nâu khác so với thuốc nhuộm có công thức (1),
- mỗi tỷ lệ phần trăm dựa trên tổng toàn bộ của tất cả thuốc nhuộm.

9. Hỗn hợp thuốc nhuộm theo điểm 8 bao gồm một hoặc nhiều thuốc nhuộm được chọn từ C.I. R BL 220, C.I. R BL 235, C.I. R BL 19 và C.I. R BL 279 làm thành phần (B).

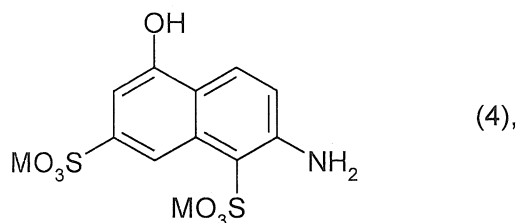
10. Quy trình điều chế thuốc nhuộm hoạt tính có công thức (1), mà bao gồm:

(a) diazo hóa hợp chất có công thức:



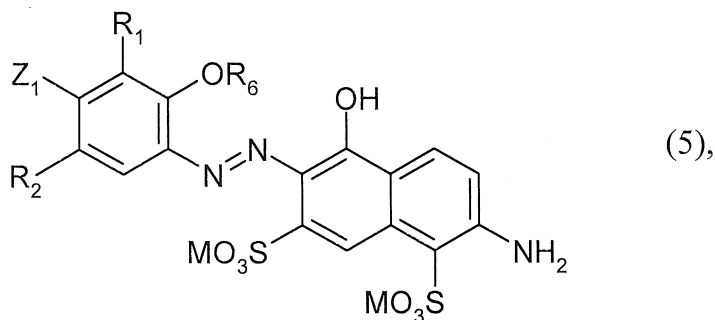
trong đó R_1 , R_2 và Z_1 có ý nghĩa như được xác định trong điểm 1 và R_6 là H hoặc C_1 - C_6 alkyl;

và cho muối diazoni thu được sau đó phản ứng với thành phần liên kết có công thức:



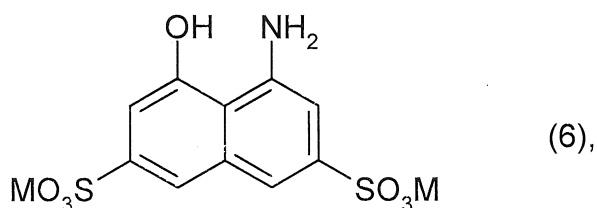
trong đó M như được xác định trong điểm 1;

theo đó thu được hợp chất azo có công thức:



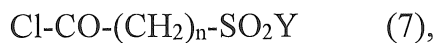
trong đó R_1 , R_2 , Z_1 , R_6 , M và p như được xác định ở trên;

(b) cho hợp chất có công thức:

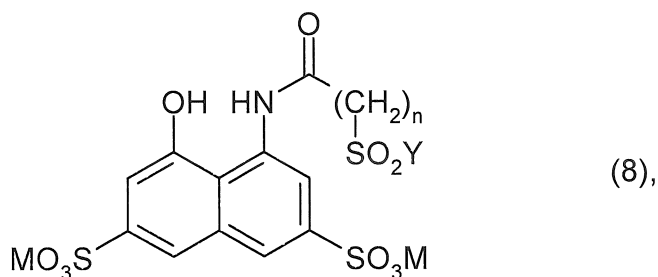


trong đó M như được xác định trong điểm 1,

phản ứng với hợp chất có công thức:



trong đó Y và n như được xác định trong điểm 1,
theo đó tạo ra hợp chất có công thức:



trong đó M, Y và n như được xác định trong điểm 1;

(c) diazo hóa hợp chất có công thức (5) được điều chế trong bước (a) và cho muối diazo thu được sau đó phản ứng với thành phần liên kết có công thức (8) được điều chế trong bước (b); và

(d) cho thuốc nhuộm bisazo được điều chế trong bước (c) phản ứng với muối Cu(II) trong dung dịch chứa nước ở pH < 7 theo đó tạo ra thuốc nhuộm phức đồng có công thức (1) theo điểm 1.

11. Thuốc nhuộm hoạt tính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 hoặc hỗn hợp thuốc nhuộm theo điểm 8 hoặc điểm 9, để sử dụng trong nhuộm hoặc in vật liệu dạng sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nito.

12. Quy trình để nhuộm hoặc in vật liệu dạng sợi chứa nhóm hydroxyl hoặc chứa nito, trong đó sử dụng thuốc nhuộm hoạt tính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 hoặc hỗn hợp thuốc nhuộm hoạt tính theo điểm 8 hoặc điểm 9.

13. Mực chứa nước bao gồm ít nhất một thuốc nhuộm có công thức (1).