



(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) 
1-0021144

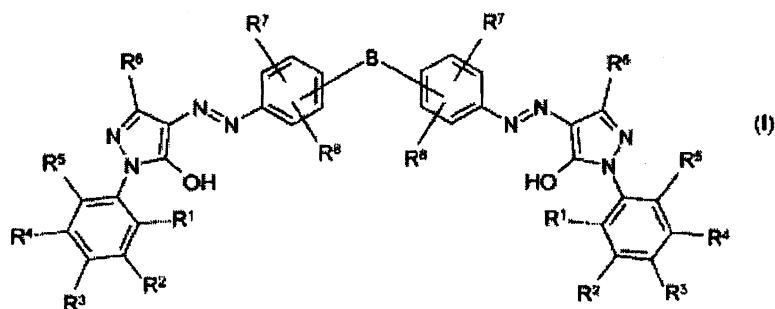
(51)⁷ **C07D 231/26, C09B 35/03, 35/30**

(13) **B**

(21) 1-2011-00459 (22) 16.07.2009
(86) PCT/EP2009/059128 16.07.2009 (87) WO2010/010032 28.01.2010
(30) 08160945.5 23.07.2008 EP
(45) 25.06.2019 375 (43) 25.07.2011 280
(73) ARCHROMA IP GMBH (CH)
Neuhofstrasse 11, CH-4153 Reinach, Switzerland
(72) GEIGER, Ulrich (DE), HASEMANN, Ludwig (DE), NUSSER, Rainer (DE)
(74) Công ty Luật TNHH AMBYS Hà Nội (AMBYS HANOI)

(54) **THUỐC NHUỘM AXIT VÀ QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ THUỐC NHUỘM NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất làm thuốc nhuộm axit có công thức chung (I) trong đó các phần tử thế có nghĩa như đã nêu ra trong yêu cầu bảo hộ, để nhuộm chất nền hữu cơ, và quy trình điều chế các hợp chất này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm axit mới, quy trình điều chế chúng và việc sử dụng chúng để nhuộm các chất nền hữu cơ.

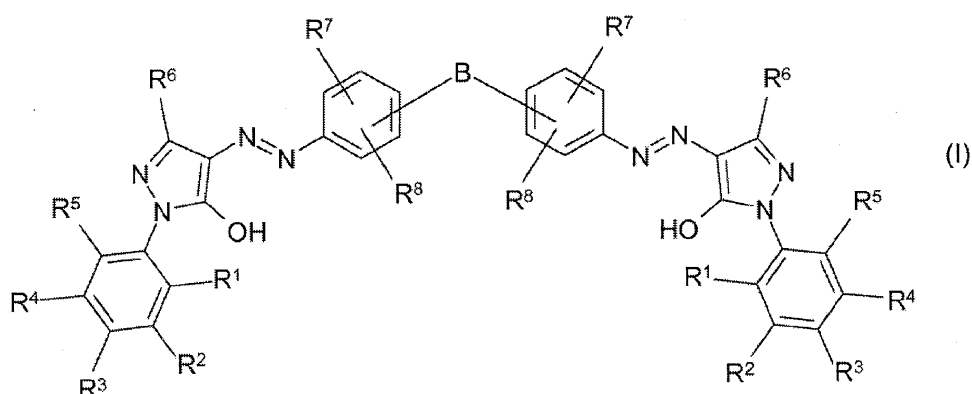
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các thuốc nhuộm axit đã được biết đến và các thuốc nhuộm có thành phần cầu nối cũng đã được biết đến. Tuy nhiên, vẫn còn nhu cầu về thuốc nhuộm axit có các đặc tính cải tiến.

Bằng sáng chế Mỹ số US4143034 bộc lộ thuốc nhuộm phenylpyrazolon azo thuộc nhóm thuốc nhuộm bazơ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

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



trong đó:

R^1 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^2 là H, hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^4 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^5 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế hoặc halogen,

R^6 là nhóm C_1 đến C_4 alkyl, nhóm carboxy hoặc nhóm carbo C_1 đến C_4 alkoxy,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế,

B là nhóm có công thức $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$, trong đó:

R^9 là H, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó phần tử thế của nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_4\text{-alkyl})$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_4\text{-alkyl})$,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_4\text{-alkyl})$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}(\text{C}_1 \text{ đến } \text{C}_4\text{-alkyl})$, hoặc nhóm aryl được thế hoặc R^{10} là nhóm aryl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tốt hơn nếu, tổng số nguyên tử cacbon của cả R^9 và R^{10} ít nhất là 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa nếu số nguyên tử cacbon của cả R^9 và R^{10} ít nhất là 5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là tổng số nguyên tử cacbon của cả R^9 và R^{10} là 5 hoặc 6 hoặc 7 hoặc 8 hoặc 9 nguyên tử cacbon.

Hợp chất có công thức (I) ưu tiên mang ít nhất một phần tử thế anion, ưu tiên mang 1 hoặc 2 hoặc 3 phần tử thế anion, trong đó hai phần tử thế anion được đặc biệt ưu tiên. Ưu tiên ít nhất một phần tử thế anion là một phần của các phần tử thế R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , hoặc R^5 hoặc ít nhất một phần tử thế anion được chọn từ R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , hoặc R^5 . Điều này có nghĩa là ưu tiên R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , hoặc R^{10} không phải là $-\text{SO}_3\text{H}$, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , hoặc R^{10} cũng không mang bất cứ nhóm SO_3H nào. Trong hợp chất rất được ưu tiên theo công thức (I), R^6 là nhóm methyl.

Ít nhất một phần tử thế anion trong hợp chất có công thức (I) ưu tiên được bố trí trong một trong số các phần tử thế R^1 và/hoặc R^3 , tốt hơn nữa là là, ít nhất một phần tử thế anion được bố trí trong một trong các phần tử thế R^2 .

Các phần tử thế anion tốt hơn là các nhóm carboxyl và/hoặc sulpho, và các nhóm sulpho được đặc biệt ưu tiên.

Phần tử thế ưu tiên của các nhóm C₁ đến C₄ alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau -OH, -O(C₁ đến C₄ - Alkyl), -SO₃H, -COOH, -NH(C₁ đến C₄ - alkyl). Phần tử thế được ưu tiên hơn của nhóm C₁ đến C₄ alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau -OH, -O(C₁ đến C₄ - alkyl), -SO₃H, -COOH, -NH(C₁ đến C₄ - alkyl). Các nhóm alkyl là mạch thẳng hoặc phân nhánh. Các nhóm alkyl được ưu tiên nhất là methyl, ethyl, propyl, iso-propyl, butyl, iso-butyl (2-methylpropyl), pentyl, iso-pentyl (3-methylbutyl, hexyl, heptyl, octyl, hoặc nonyl.

Phần tử thế ưu tiên của nhóm C₁ đến C₄ alkoxy được thế được chọn từ các phần tử thế sau -OH, -O(C₁ đến C₄ - alkyl), -SO₃H, -COOH, -NH(C₁ đến C₄ - alkyl). Nhóm alkoxy là mạch thẳng hoặc phân nhánh.

Phần tử thế ưu tiên của nhóm aryl được thế được chọn từ các phần tử thế sau -OH, -O(C₁ đến C₄ - alkyl), -SO₃H, nhóm C₁ đến C₄ alkyl được thế, nhóm alkyl không được thế, nhóm C₁ đến C₄ alkoxy được thế và nhóm C₁ đến C₄ alkoxy không được thế. Nhóm aryl tốt hơn là nhóm phenyl. Ưu tiên nhóm aryl không được thế thêm hoặc được thế bằng nhóm methyl.

Trong hợp chất có công thức (I) tốt hơn là:

R¹ là clo,

R² là H hoặc nhóm sulpho,

R³ là H hoặc nhóm sulpho,

R⁴ là nhóm sulpho hoặc clo,

R⁵ là H, methyl hoặc clo,

R⁶ là nhóm C₁ đến C₄ alkyl, -COOCH₃, -COOCH₂CH₃,

R⁷ là H, nhóm sulpho, nhóm C₁ đến C₄ alkyl được thế hoặc nhóm C₁ đến C₄ alkyl không được thế, nhóm C₁ đến C₄ alkoxy được thế hoặc nhóm C₁ đến C₄ alkoxy không được thế,

R⁸ là H, nhóm C₁ đến C₄ alkyl được thế hoặc nhóm C₁ đến C₄ alkyl không được thế, nhóm C₁ đến C₄ alkoxy được thế hoặc nhóm C₁ đến C₄ alkoxy không được thế,

B là nhóm có công thức $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$, trong đó

R^9 là H, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, ưu tiên H hoặc $-\text{CH}_3$,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_4\text{-alkyl})$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_4\text{-alkyl})$, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm aryl được thế hoặc R^{10} là nhóm aryl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

Trong hợp chất có công thức chung (I) tốt hơn nữa là:

R^1 là clo,

R^2 là H hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H hoặc nhóm sulpho,

R^4 là nhóm sulpho hoặc clo,

R^5 là H,

R^6 là nhóm methyl hoặc ethyl, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_2 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_2 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_2 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_2 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

B là nhóm có công thức $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$, trong đó

R^9 là H, nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, tốt hơn là H hoặc $-\text{CH}_3$,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó phần tử thế của nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_4\text{-alkyl})$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}(\text{C}_1$ đến $\text{C}_4\text{-alkyl})$, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm aryl được thế hoặc R^{10} là nhóm aryl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

Trong hợp chất có công thức chung (I) tốt hơn nữa là:

R^1 là clo,

R^2 là H,

R^3 là H hoặc nhóm sulpho,

R^4 là nhóm sulpho hoặc clo,

R^5 là H,

R^6 là nhóm metyl,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_2 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_2 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_2 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_2 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

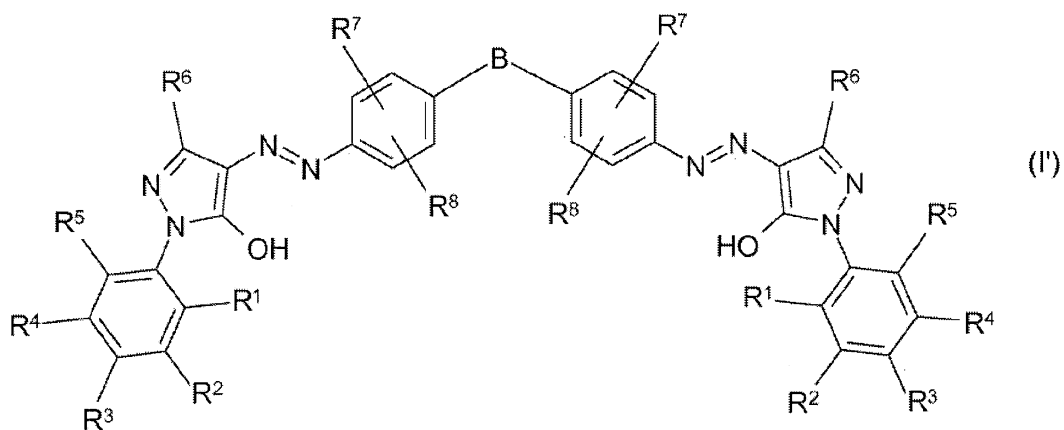
B là nhóm có công thức $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$, trong đó gốc $-CR^9R^{10}-$ tốt hơn là thành phần cầu nối, trong đó

R^9 là H,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó phần tử thế của nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-OH$, $-O(C_1$ đến C_4 -alkyl), $-SO_3H$, $-COOH$, $-NH(C_1$ đến C_4 -alkyl), hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm aryl được thế hoặc R^{10} là nhóm aryl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

Nhóm R^{10} tốt hơn là nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, tốt hơn là $-CH_3$, $-(CH_2CH(CH_3)_2)$, $-(CH(CH_2CH_3)_2)$ hoặc $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)-$ hoặc nhóm phenyl không được thế hoặc R^{10} là phenyl được thế tốt hơn là nhóm para-tolyl. Nhóm R^9 tốt hơn là H.

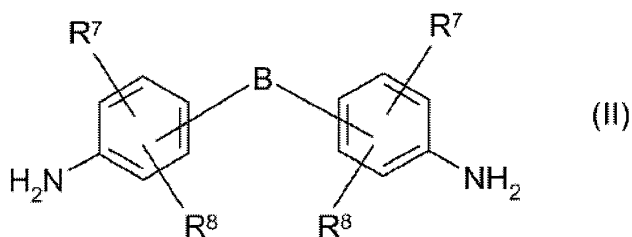
Hợp chất có công thức (I) ưu tiên có công thức (I')



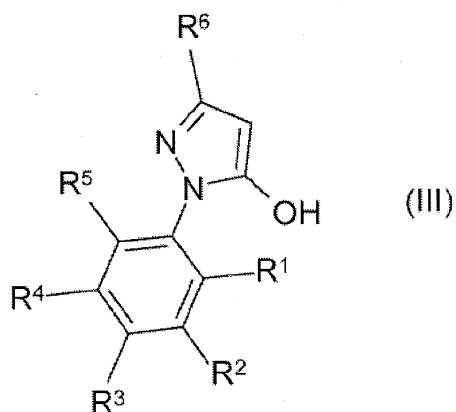
trong đó các phần tử thể có nghĩa như đã nêu ở trên.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình điều chế hợp chất có công thức (I). Hợp chất có công thức (I) theo sáng chế có thể được điều chế dưới các điều kiện thông thường trong quy trình điều chế thông thường.

Trong các quy trình này, cả hai nhóm chức amin của hợp chất có công thức (II)



mà đã được biết trong tài liệu được diazo hoá thông thường và được gắn hoàn toàn vào hai nhóm chức tương đương của hợp chất có công thức (III)



trong đó mỗi phần tử thể như đã được xác định ở trên.

Trong các quy trình này, diamine cụ thể được làm lạnh đến nhiệt độ từ 0-10°C hoặc ưu tiên đến nhiệt độ từ 0-5°C và được diazo hoá bằng cách bổ sung axit

nitrosylsulphuric hoặc natri nitrit. Sau đó, diamin đã bis-diazo hoá được phản ứng với hợp chất (III), tốt hơn là trong dung dịch chứa nước.

Thuốc nhuộm có công thức (I) có thể được tách ra khỏi môi trường phản ứng bằng các quy trình thông thường, ví dụ bằng cách tách bằng muối với muối kim loại kiềm, được lọc và làm khô, nếu phù hợp dưới áp suất giảm và nhiệt độ được tăng.

Phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và/hoặc điều kiện tách, có thể thu được thuốc nhuộm có công thức (I) là axit tự do, muối hoặc muối hỗn hợp chứa, ví dụ, một hoặc nhiều cation được chọn từ ion kim loại kiềm, ví dụ ion natri, hoặc ion amoni hoặc cation alkylamoni, ví dụ cation mono-, di- hoặc trimetyl- hoặc -etylamoni. Thuốc nhuộm có thể bị biến đổi bằng các kỹ thuật thông thường từ axit tự do thành muối hoặc thành muối hỗn hợp hoặc ngược lại hoặc từ dạng muối này thành dạng muối khác. Nếu muốn, thuốc nhuộm có thể được tinh sạch thêm bằng cách lọc hai lần, trong đó trường hợp muối không mong muốn hoặc sản phẩm phụ tổng hợp bị tách ra khỏi thuốc nhuộm anion thô.

Việc loại bỏ muối không mong muốn và sản phẩm phụ tổng hợp ra và loại bỏ một phần nước ra khỏi dung dịch thuốc nhuộm thô được thực hiện qua màng bán thấm bằng cách gây ra áp lực, do đó thu được thuốc nhuộm ở dạng dung dịch không chứa muối không mong muốn và sản phẩm phụ tổng hợp và nếu cần ở dạng vật thể rắn theo cách thông thường.

Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng đặc biệt phù hợp để nhuộm hoặc in vật liệu sợi chứa polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp từ màu vàng sang bóng vàng hơi lục. Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng phù hợp để sản xuất mực in phun và để sử dụng mực in phun để in vật liệu sợi chứa polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp hoặc xenluloza (ví dụ giấy).

Do đó sáng chế đề xuất từ khía cạnh khác để sử dụng thuốc nhuộm có công thức (I), muối và hỗn hợp của chúng để nhuộm và/hoặc in vật liệu sợi chứa polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp. Khía cạnh khác là sự sản xuất ra mực in phun và sự sử dụng chúng để in vật liệu sợi chứa polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp.

Việc nhuộm được thực hiện bằng quy trình đã biết, ví dụ xem quy trình nhuộm đã được mô tả trong Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, xuất bản lần thứ 4, 1982, tập 22, trang 658-673 hoặc trong sách của M. Peter và H. K. Rouette,

Grundlagen der Textilveredlung, xuất bản lần thứ 13, 1989, trang 535-556 và 566-574. Ưu tiên nhuộm trong quy trình xả ở nhiệt độ từ 30°C đến 140°C, tốt hơn nữa là từ 80°C đến 120°C và còn tốt hơn nữa là ở nhiệt độ từ 80°C đến 100°C, và ở dung tỷ nhuộm nằm trong khoảng từ 3:1 đến 40:1.

Chất nền để nhuộm có thể có mặt, ví dụ, ở dạng sợi, vải dệt, vải được tết dạng thắt nút hoặc thảm. Thậm chí có thể thực hiện việc nhuộm hoàn toàn trên chất nền mỏng, ví dụ len của cừu non, len casomia, lông len anpaca và vải nỉ angora. Thuốc nhuộm theo sáng chế đặc biệt hữu dụng để nhuộm sợi denier mịn (vỉ sợi).

Thuốc nhuộm theo sáng chế và muối của chúng rất tương hợp với thuốc nhuộm axit đã biết. Do đó, thuốc nhuộm có công thức (I), muối và hỗn hợp của chúng có thể được dùng một mình trong quy trình nhuộm hoặc in hoặc nếu không thì được dùng làm thành phần trong tổ hợp chế phẩm thuốc nhuộm hoặc in bóng cùng với các thuốc nhuộm axit khác cùng loại, nghĩa là với thuốc nhuộm axit mà có đặc tính nhuộm có thể so sánh, ví dụ như đặc tính bền màu và tốc độ xả từ bể dung dịch nhuộm đến chất nền. Thuốc nhuộm theo sáng chế có thể được sử dụng cụ thể cùng với các thuốc nhuộm xác định khác có nhóm mang màu phù hợp. Tỷ lệ thuốc nhuộm trong tổ hợp chế phẩm nhuộm hoặc in bóng được đưa ra dựa trên màu sắc thu được.

Thuốc nhuộm mới có công thức (I), như đã nêu ở trên, rất phù hợp để nhuộm polyamit tự nhiên và tổng hợp, nghĩa là len, tơ và toàn bộ các dạng ni lông, trong mỗi thuốc nhuộm này, có được sự nhuộm có độ bền màu cao, cụ thể là bền màu với ánh sáng tốt và bền màu với độ ẩm tốt (giặt, đổ mồ hôi kiềm). Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng có tốc độ xả cao. Khả năng của thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng được tạo thành cũng rất tốt. Sự nhuộm theo tông màu trên chất nền xác định có chất lượng đáng chú ý. Hơn nữa, toàn bộ các quá trình nhuộm đều có màu không đổi dưới ánh sáng nhân tạo. Hơn nữa, độ bền màu khi chưng hấp và đun sôi đều tốt.

Ưu điểm quyết định của thuốc nhuộm mới là chúng không chứa kim loại và tạo ra sự nhuộm rất đều.

Hợp chất theo sáng chế có thể được dùng làm một thuốc nhuộm riêng lẻ hoặc nếu không thì, do tính tương hợp tốt của chúng, làm yếu tố kết hợp với thuốc nhuộm khác cùng loại có đặc tính nhuộm có thể so sánh được, ví dụ về độ bền màu chung, chỉ

số xả, v.v.. Việc nhuộm bóng kết hợp có độ bền màu tương tự với nhuộm bằng từng thuốc nhuộm riêng lẻ.

Thuốc nhuộm theo sáng chế có công thức (I) có thể cũng được dùng làm thành phần màu vàng trong sự nhuộm hoặc in ba màu. Sự nhuộm hoặc in ba màu có thể sử dụng tất cả các quy trình nhuộm và in thông thường và đã được biết đến, ví dụ như quy trình liên tục, quy trình xả, quy trình nhuộm sủi bọt và quy trình in phun.

Chế phẩm chứa các thành phần thuốc nhuộm riêng lẻ trong hỗn hợp thuốc nhuộm ba màu được dùng trong quy trình theo sáng chế phụ thuộc vào màu sắc mong muốn. Ví dụ màu nâu ưu tiên sử dụng từ 20% đến 40% trọng lượng của thành phần màu vàng, từ 40% đến 60% trọng lượng của thành phần màu da cam hoặc màu đỏ theo sáng chế và từ 10% đến 20% trọng lượng của thành phần màu xanh.

Thành phần màu vàng, như đã mô tả ở trên, có thể gồm có một thành phần riêng lẻ hoặc hỗn hợp các thành phần riêng lẻ màu da cam khác nhau có công thức (I). Ưu tiên đề xuất tổ hợp hai và ba thành phần.

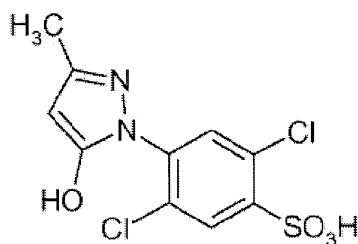
Thành phần màu đỏ và/hoặc xanh được đặc biệt ưu tiên lần lượt được mô tả trong công bố quốc tế số WO2002/46318 hoặc WO99/51681.

Ví dụ thực hiện sáng chế

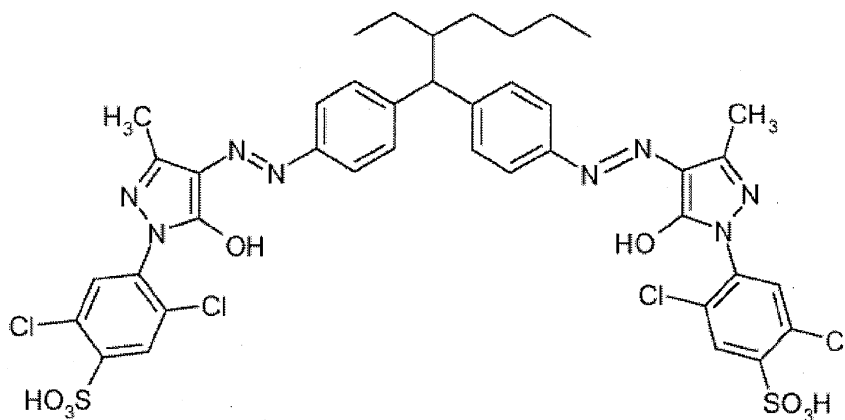
Trong các ví dụ sau, trọng lượng được thể hiện bằng phần và phần trăm và nhiệt độ được thể hiện bằng độ Celsius.

Ví dụ 1

29,6 phần (0,1mol) 1,1-bis-(4-aminophenyl)-2-ethyl-hexan được tạo hai nhóm diazo theo các phương pháp đã biết với 13,8 phần (0,2mol) natri nitrit ở nhiệt độ từ 0°C đến 5°C trong 200 phần nước và 60 phần axit clohydric (khoảng 30%). Thêm 64,6 phần (0,2mol) hợp chất có công thức



hoà tan trong 350 phần nước vào dung dịch đã được tạo hai nhóm diazo lạnh cứng trong thời gian 30 phút. Bằng cách thêm dung dịch NaOH 30% vào, đạt được pH = 5-5,5 để tạo ra thuốc nhuộm có công thức:

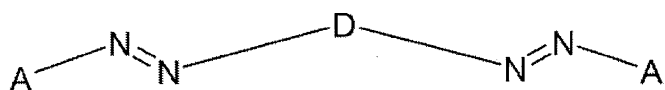


Thuốc nhuộm có thể được tách ra bằng cách tách bằng muối với natri clorua, được lọc ra và được làm khô ở nhiệt độ 50°C dưới áp suất giảm. Thuốc nhuộm len và cụ thể là sợi polyamit màu bóng vàng mà thể hiện đặc tính bền màu với ánh sáng và độ ẩm rất tốt ($\lambda_{\max}$) ($\lambda_{\max}$) = 460nm).

Các ví dụ từ 2-46

Bảng 1 dưới đây gồm có các thuốc nhuộm có thể được điều chế tương tự với phương pháp được mô tả trong ví dụ 1 bằng cách sử dụng vật liệu ban đầu tương ứng. Các thuốc nhuộm này tạo ra sự nhuộm màu vàng có độ bền màu với ánh sáng và độ ẩm rất tốt trên sợi polyamit và len. $\lambda_{\max}$ ($\lambda_{\max}$) được thể hiện bằng nm (nano met; được đo trong dung dịch axit axetic 1%).

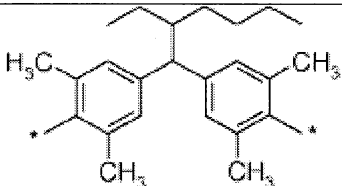
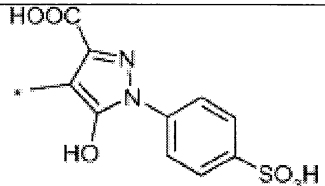
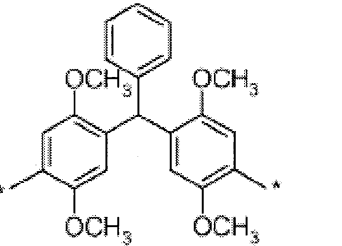
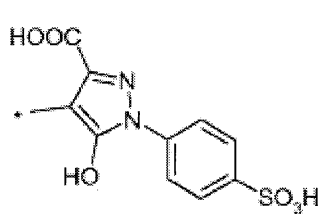
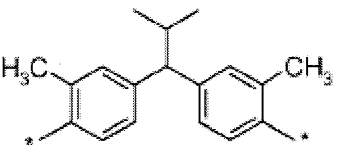
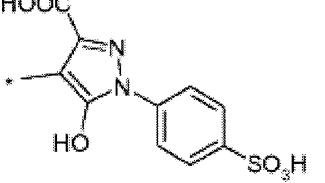
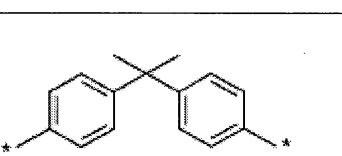
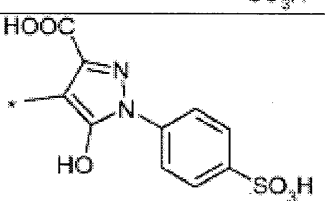
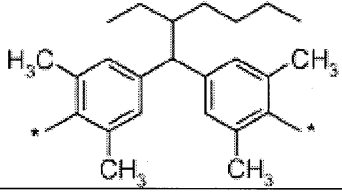
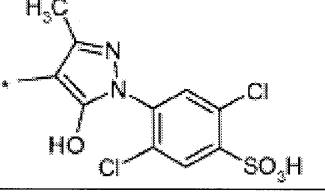
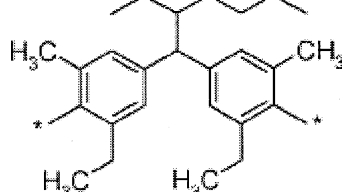
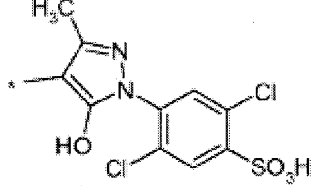
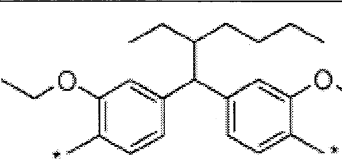
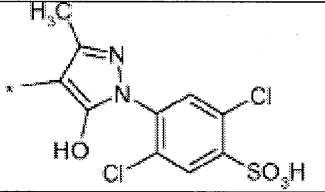
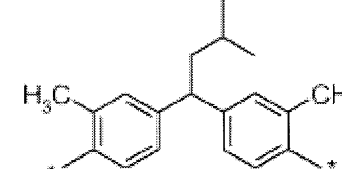
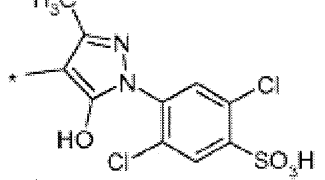
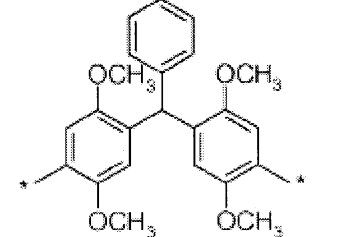
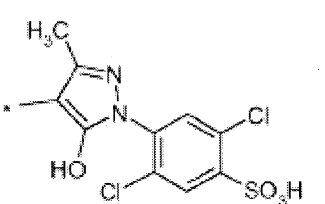
Bảng 1:

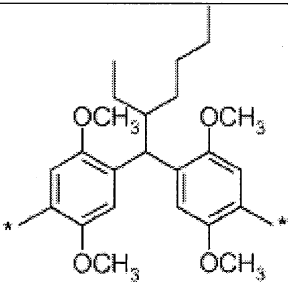
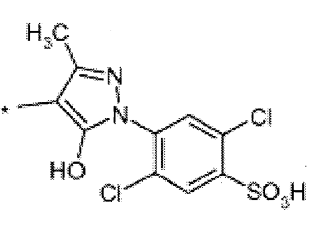
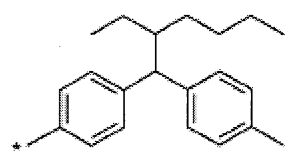
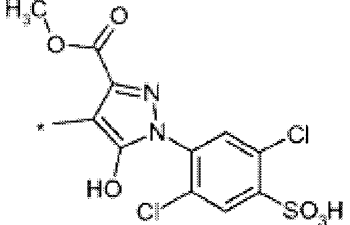
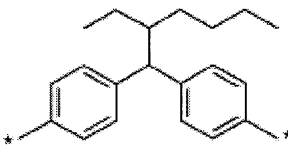
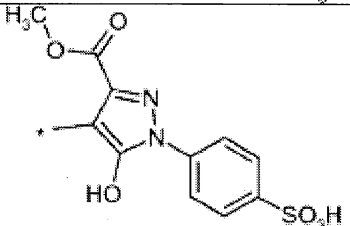
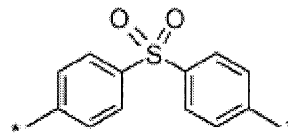
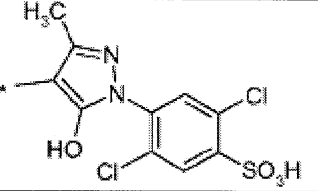
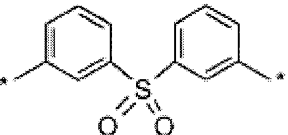
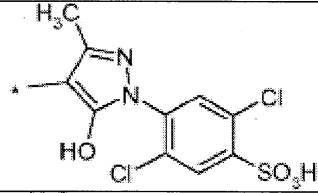
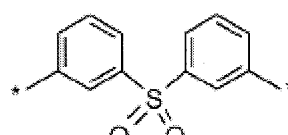
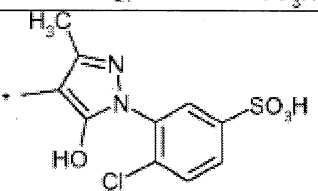
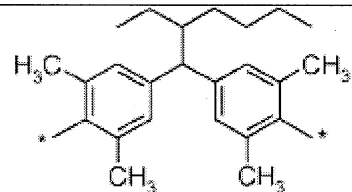
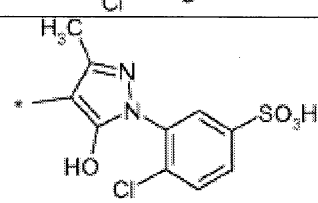
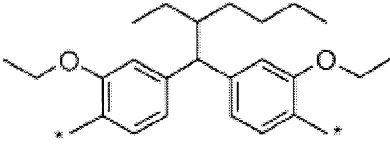
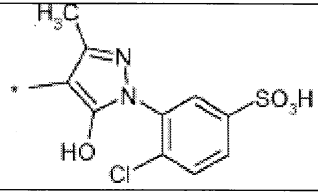
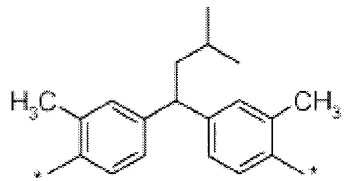
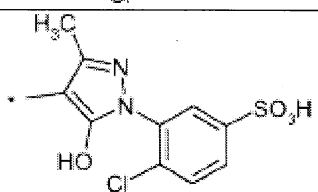


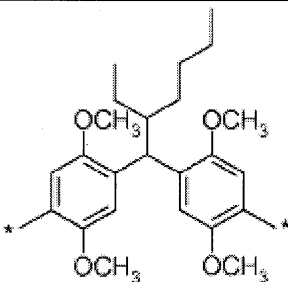
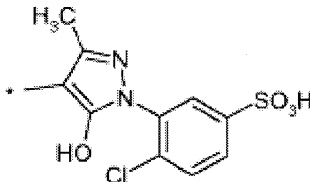
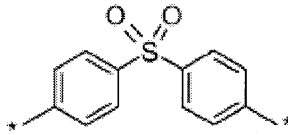
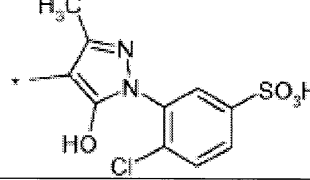
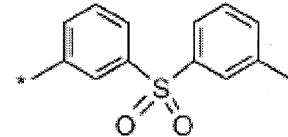
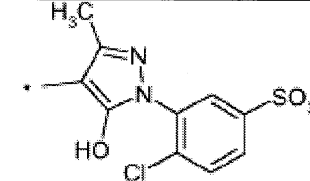
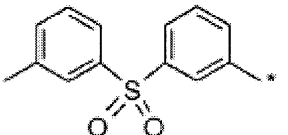
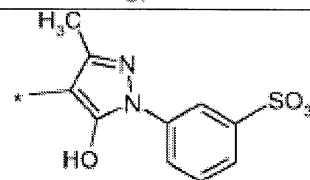
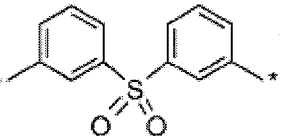
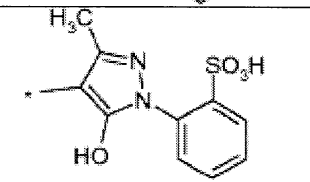
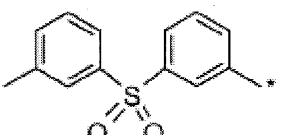
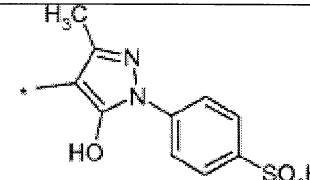
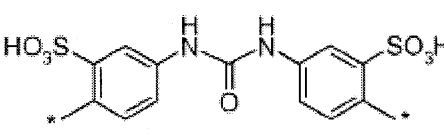
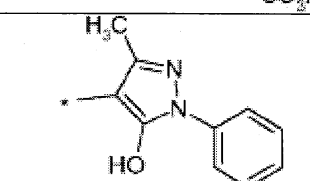
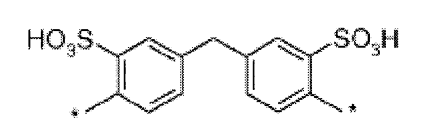
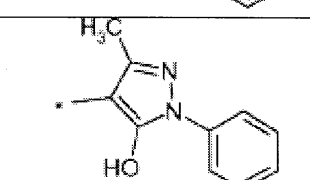
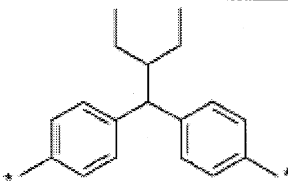
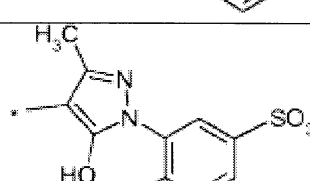
Ví dụ	D	A	$\lambda_{\max}$ [nm]
2			463

3			468
4			466
5			467
6			470
7			476
8			475
9			472
10			472

11			473
12			465
13			461
14			461
15			463
16			472
17			471
18			465
19			468

20			469
21			477
22			463
23			459
24			473
25			473
26			478
27			471
28			479

29			476
30			467
31			465
32			470
33			465
34			466
35			460
36			471
37			458

38			473
39			471
40			464
41			465
42			464
43			465
44			457
45			460
46			

Ví dụ sử dụng A

Bể thuốc nhuộm ở nhiệt độ 40°C, chứa 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu chứa amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực với thuốc nhuộm, 0,25 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1 và điều chỉnh đến pH = 5 với từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được đưa vào cùng với 100 phần sợi nylon-6. Sau thời gian 10 phút ở nhiệt độ 40°C, bể thuốc nhuộm được gia nhiệt đến nhiệt độ 98°C ở tốc độ 1°C trong thời gian một phút và sau đó dừng lại ở điểm sôi trong thời gian từ 45-60 phút. Sau đó nó được làm nguội xuống còn 70°C trong thời gian 15 phút. Sợi nhuộm được lấy ra khỏi bể thuốc nhuộm, được rửa với nước nóng và sau đó với nước lạnh và được làm khô. Kết quả thu được sự nhuộm vàng sợi polyamit có độ bền với ánh sáng và độ ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng B

Bể thuốc nhuộm ở nhiệt độ 40°C, chứa 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu chứa amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực với thuốc nhuộm, 0,3 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1 và điều chỉnh đến pH = 5,5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được đưa vào cùng với 100 phần sợi nylon-6, 6. Sau thời gian 10 phút ở nhiệt độ 40°C, bể thuốc nhuộm được gia nhiệt đến nhiệt độ 120°C ở tốc độ 1,5°C trong thời gian một phút và sau đó giữ ở nhiệt độ này trong thời gian từ 15 đến 25 phút. Sau đó nó được làm nguội xuống nhiệt độ còn 70°C trong thời gian 25 phút. Sợi nhuộm được lấy ra khỏi bể thuốc nhuộm, được rửa với nước nóng và sau đó với nước lạnh và được làm khô. Kết quả thu được sự nhuộm polyamit màu vàng ở mức cao và có độ bền màu với ánh sáng và độ ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng C

Bể thuốc nhuộm ở nhiệt độ 40°C, chứa 4000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu lưỡng tính yếu chứa amit của axit béo được suphat hoá, etoxyl hoá và có ái lực với thuốc nhuộm, 0,4 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1 và điều chỉnh đến pH = 5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được đưa vào cùng với 100 phần sợi len. Sau thời gian 10 phút ở nhiệt độ 40°C, bể thuốc nhuộm được gia nhiệt đến điểm sôi ở tốc độ 1°C trong thời gian một phút và sau đó giữ ở điểm sôi trong thời gian từ 40 đến 60 phút. Sau đó nó được làm nguội xuống nhiệt độ còn 70°C trong thời gian 20 phút. Sợi nhuộm được lấy ra khỏi bể thuốc nhuộm, được rửa với nước nóng và sau đó với nước

lạnh và được làm khô. Kết quả thu được sự nhuộm len màu vàng có độ bền màu với ánh sáng và độ ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng D

100 phần vật liệu nylon-6 kiểu dệt được độn thêm phần chất lỏng có nhiệt độ 50°C chứa

40 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1,

100 phần ure,

20 phần chất hoà tan không điện ly chứa butyldiglycol,

từ 15 đến 20 phần axit axetic (để điều chỉnh pH đến 4),

10 phần chất làm điều màu có hoạt tính cation yếu chứa amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực với thuốc nhuộm, và

từ 810-815 phần nước (để đạt đến 1000 phần chất lỏng độn).

Vì vậy vật liệu thấm được cuộn lại và được để ở buồng hơi dưới điều kiện hơi nước bão hoà ở nhiệt độ từ 85-98°C trong thời gian từ 3-6 giờ để hãm màu. Sau đó vật liệu nhuộm được rửa với nước nóng và nước lạnh và được làm khô. Kết quả thu được mảnh nylon nhuộm vàng ở mức cao và có độ bền với ánh sáng và độ ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng E

Vật liệu cọc ván được cắt để dệt chứa nylon-6 và có sợi tổng hợp được độn phần lỏng ngưng trong 1000 phần

1 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1

4 phần chất cô đặc có trên thị trường chứa ete của bột carob

2 phần sản phẩm cộng etylen oxit không điện ly chứa alkylphenol bậc cao

1 phần axit axetic 60%.

Sau đó được in với hồ bột trong 1000 phần chứa các thành phần sau:

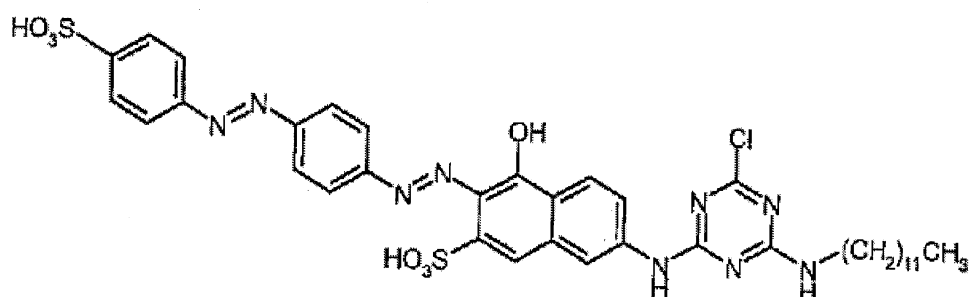
20 phần alkylamin béo bị alkoxy hoá có sẵn trên thị trường (sản phẩm thay thế)

20 phần chất cô đặc có sẵn trên thị trường chứa ete của bột carob.

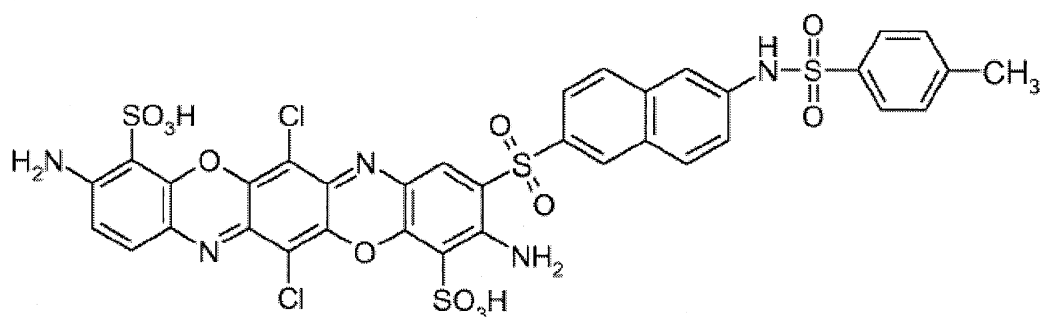
Vật liệu in được căn màu trong thời gian 6 phút trong hơi nước bão hoà ở nhiệt độ 100°C, được rửa và làm khô. Kết quả thu được vật liệu được nhuộm đều màu có hoa văn màu vàng và trắng.

Ví dụ sử dụng F

Bể thuốc nhuộm ở nhiệt độ 40°C chứa 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu mà chứa amit của axit béo aminopropyl bị etoxyl hoá và có ái lực với thuốc nhuộm, 1,5 phần thuốc nhuộm trong ví dụ 1, 0,2 phần thuốc nhuộm đỏ trong ví dụ điều chế 8 của công bố đơn sáng chế WO2002/46318:



và 0,5 phần thuốc nhuộm xanh trong ví dụ điều chế 46 trong công bố đơn sáng chế WO99/51681 và bằng sáng chế EP1066340 B1 :



được điều chỉnh đến pH = 5 bằng cách cho vào từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% cùng với 100 phần vải dệt nylon-6,6. Sau thời gian 10 phút ở nhiệt độ 40°C, bể thuốc nhuộm được gia nhiệt đến nhiệt độ 98°C ở tốc độ 1°C trong thời gian một phút và sau đó để ở điểm sôi trong thời gian từ 45 đến 60 phút. Sau đó làm nguội xuống nhiệt độ 70°C trong thời gian 15 phút. Vật liệu nhuộm được lấy ra khỏi bể, được rửa với nước nóng và sau đó với nước lạnh và được làm khô. Kết quả thu được vật liệu nhuộm polyamit màu xám đều có độ bền màu với ánh sáng và độ ẩm cao.

Ví dụ sử dụng G

100 phần da sản phẩm cạo lông được nhuộm bằng crom và được nhuộm lại một cách nhân tạo được nhuộm trong thời gian 30 phút trong bể chứa 300 phần nước và 2 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1 ở nhiệt độ 55°C. Sau khi thêm 4 phần nhũ tương chứa dầu cá được sulphit hoá 60% vào, da được nhuộm tạo nhũ tương dầu trong thời gian 45 phút. Sau đó da được axit hoá bằng axit formic 8,5% và được cán trong thời gian 10 phút (pH cuối cùng trong bể bằng từ 3,5 đến 4,0). Sau đó da được rửa, được phơi khô nhỏ giọt và được hoàn tất như thông thường. Kết quả thu được da nhuộm được nhuộm màu da cam đều có độ bền màu tốt.

Các ví dụ sử dụng từ A đến G có thể cũng được thực hiện bằng các thuốc nhuộm từ 2 đến 46 với kết quả tương tự.

Ví dụ sử dụng H

3 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 3 được hoà tan trong 82 phần nước đã vô khoáng và 15 phần dietylen glycol ở nhiệt độ 60°C. Làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng để cho ra mực in màu da cam có độ ổn định rất cao cho sự in phun trên giấy hoặc polyamid và nguyên liệu dệt bằng len.

Ví dụ sử dụng H có thể cũng được thực hiện bằng các thuốc nhuộm 1 hoặc 2 và từ 4 đến 46 với kết quả tương tự.

Ví dụ sử dụng I

Bể thuốc nhuộm chứa 1000 phần nước, 80 phần muối Glauber nung, 1 phần natri nitrobenzen-3-sulphonat và 1 phần thuốc nhuộm trong ví dụ 1 được gia nhiệt đến nhiệt độ 80°C trong thời gian 10 phút. Sau đó, thêm 100 phần vải bông đã ngâm kiềm vào. Sau đó được nhuộm ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 5 phút và tiếp theo được gia nhiệt đến nhiệt độ 95°C trong thời gian 15 phút. Sau thời gian 10 phút ở nhiệt độ 95°C, thêm 3 phần natri cacbonat vào, sau đó thêm 7 phần natri cacbonat vào sau thời gian 20 phút và thêm 10 phần natri cacbonat vào sau thời gian 30 phút ở nhiệt độ 95°C. Sau đó tiếp tục nhuộm ở nhiệt độ 95°C trong thời gian 60 phút. Sau đó vật liệu đã nhuộm được lấy ra khỏi bể thuốc nhuộm và được rửa trong nước vô khoáng đang chạy trong thời gian 3 phút. Sau đó là hai lần rửa trong thời gian 10 phút trong 5000 phần nước vô khoáng đang sôi kế tiếp nhau và sau đó rửa trong nước vô khoáng đang chạy ở nhiệt

độ 60°C trong thời gian 3 phút và với nước máy lạnh trong thời gian một phút. Làm khô cho ra vải bông màu vàng sáng được nhuộm có độ bền màu tốt.

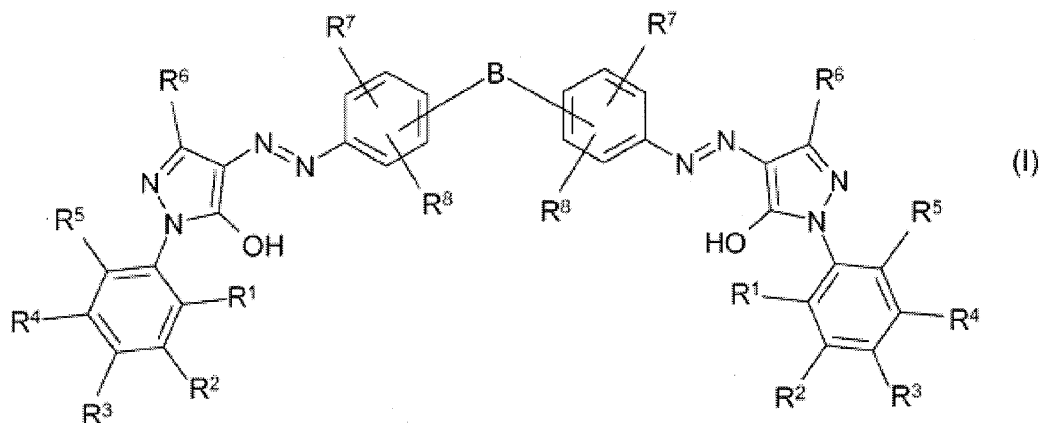
Ví dụ sử dụng J

0,2 phần thuốc nhuộm trong ví dụ điều chế 1 được hoà tan trong 100 phần nước nóng và dung dịch được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng. Thêm dung dịch này vào 100 phần bột giấy sulphit được tẩy trắng bằng hoá chất đã nghiền sơ bộ trong 2000 phần nước trong máy Hollander. Sau thời gian 15 phút cùng pha trộn vật liệu được phân cỡ bằng kích cỡ nhựa và nhôm sulphat theo cách thông thường. Giấy được tạo ra từ vật liệu này có bóng vàng với độ bền màu với độ ẩm tốt.

Các ví dụ sử dụng I và J có thể cũng được thực hiện bằng các thuốc nhuộm từ 2 đến 46 với kết quả tương tự.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức chung (I)



trong đó:

R^1 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^2 là H, hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^4 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^5 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế hoặc halogen, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH,

R^6 là nhóm C_1 đến C_4 alkyl, nhóm carboxy hoặc nhóm carbo C_1 đến C_4 alkoxy,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH,

B là nhóm có công thức $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$, trong đó:

R^9 là H, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, hoặc C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm phenyl được thế methyl hoặc R^{10} là nhóm phenyl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H,

khác biệt ở chỗ hợp chất có công thức (I) mang ít nhất một phần tử thế anion.

2. Hợp chất theo điểm 1, khác biệt ở chỗ:

R^1 là clo,

R^2 là H hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H hoặc nhóm sulpho,

R^4 là nhóm sulpho hoặc clo,

R^5 là H, methyl hoặc clo,

R^6 là nhóm C_1 đến C_4 alkyl, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{COOH}$, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{COOH}$,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{COOH}$, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ $-\text{OH}$, $-\text{O}(\text{C}_1$ đến C_4 -alkyl), $-\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{COOH}$,

B là nhóm có công thức $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$, trong đó:

R^9 là H, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, tốt hơn là H hoặc $-CH_3$,

R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-OH$, $-O(C_1$ đến C_4 -alkyl), $-SO_3H$, $-COOH$, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm phenyl được thế methyl hoặc R^{10} là nhóm phenyl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

3. Hợp chất theo điểm 2, trong đó R^9 là H hoặc $-CH_3$.

4. Hợp chất theo điểm 2, khác biệt ở chỗ:

R^1 là clo,

R^2 là H hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H hoặc nhóm sulpho,

R^4 là nhóm sulpho hoặc clo,

R^5 là H,

R^6 là nhóm methyl hoặc etyl, $-COOCH_3$, $-COOCH_2CH_3$,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_2 alkyl không được thế, hoặc nhóm C_1 đến C_2 alkoxy không được thế,

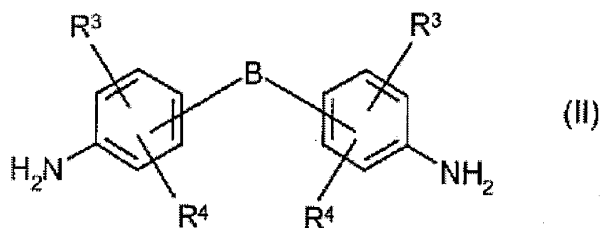
B là nhóm có công thức $-SO_2-$, $-NH-CO-NH-$, $-CR^9R^{10}-$, trong đó

R^9 là H, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, tốt hơn là H hoặc $-CH_3$,

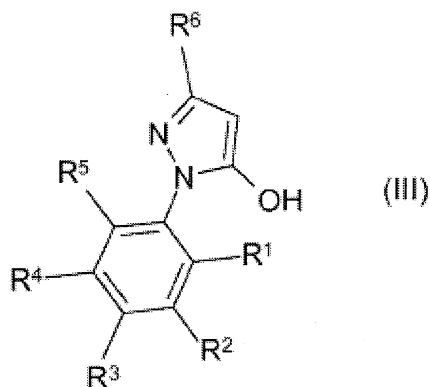
R^{10} là nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_9 alkyl được thế được chọn từ các phần tử thế sau $-OH$, $-O(C_1$ đến C_4 -alkyl), $-SO_3H$, $-COOH$, hoặc nhóm C_1 đến C_9 alkyl không được thế, hoặc nhóm phenyl được thế methyl hoặc R^{10} là nhóm phenyl không được thế với điều kiện là R^7 không phải là H.

5. Hợp chất theo điểm 4, trong đó R^9 là H hoặc $-CH_3$.

6. Quy trình điều chế hợp chất có công thức (I) theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, cả hai nhóm chức amin của hợp chất có công thức (II):



được diazo hoá và được gắn hoàn toàn vào hai nhóm chức tương đương của hợp chất có công thức (III):



trong đó:

R^1 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^2 là H, hoặc nhóm sulpho,

R^3 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^4 là H, nhóm sulpho, hoặc halogen,

R^5 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế hoặc halogen, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH,

R^6 là nhóm C_1 đến C_4 alkyl, nhóm carboxy hoặc nhóm carbo C_1 đến C_4 alkoxy,

R^7 là H, nhóm sulpho, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH,

R^8 là H, nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkyl không được thế, nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế hoặc nhóm C_1 đến C_4 alkoxy không được thế, trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkyl được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH, và trong đó các phần tử thế của các nhóm C_1 đến C_4 alkoxy được thế được chọn từ -OH, -O(C_1 đến C_4 -alkyl), -SO₃H và -COOH.