(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) **1-0022465**

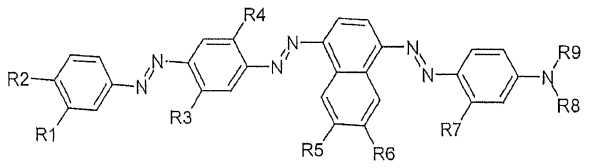
(51)[7] **C09B 31/18**

(13) **B**

(21) 1-2014-01546
(22) 18.10.2012
(86) PCT/EP2012/004372 18.10.2012
(87) WO2013/056838 25.04.2013
(30) 10 2011 116 716.5 22.10.2011 DE
(45) 25.12.2019 381
(43) 25.09.2014 318
(73) ARCHROMA IP GMBH (CH)
Neuhofstrasse 11, CH-4153 Reinach, Switzerland
(72) NUSSER, Rainer (DE)
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) HỢP CHẤT AXIT TRISAZO ĐỂ LÀM THUỐC NHUỘM VÀ QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất axit để làm thuốc nhuộm có công thức (I)



(I)

và quy trình điều chế hợp chất này. Hợp chất này có thể sử dụng để nhuộm và/hoặc in nền hữu cơ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

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

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

EP 0490195 bộc lộ thuốc nhuộm triazo có thể sử dụng cho máy in phun. Thuốc nhuộm này chỉ bị đổi màu một chút trên giấy đã được phủ.

EP 0524372 bộc lộ thuốc nhuộm triazo có thể sử dụng làm tác nhân ghi trong quá trình sản xuất mực nhằm tạo ra ảnh bền màu trong quá trình bảo quản và không bị tắc.

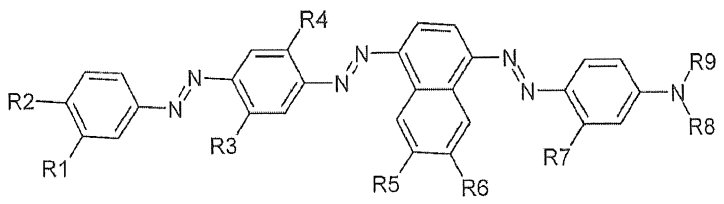
EP 1832628 bộc lộ thuốc nhuộm dùng cho màng nhuộm không đẳng hướng, trong đó màng nhuộm không đẳng hướng này được tạo thành bằng phương pháp tạo màng trong hệ ướt.

WO2011/024890 bộc lộ tấm nhiều lớp có tỷ lệ lưỡng sắc cao, trong đó ít nhất một thuốc nhuộm azo là có mặt trong lớp phân cực của tấm nhiều lớp này.

EP 0098522 bộc lộ chế phẩm tinh thể lỏng chứa thuốc nhuộm đa màu được hòa tan trong đó.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

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



(I)

và hỗn hợp của nó

trong đó,

R^1 là hydro, C_1-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl mạch nhánh được thế, hoặc SO_2Y,

R^2 là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế, sulfo, SO_2Y hoặc $-NHCH_2CH_2OH$,

Y là nhóm hydroxyl hoặc hydroxyetyl,

mỗi R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl mạch nhánh được thế, C_1-C_6-alkoxy không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkoxy phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkoxy không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkoxy mạch nhánh được thế,

R^5 là hydro hoặc sulfo,

R^6 là hydro hoặc sulfo,

R^7 là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl mạch nhánh được thế,

mỗi R^8 và R^9 độc lập là C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl mạch nhánh được thế hoặc aryl, hoặc $-(CH_2)_n$-aryl với n = 1, 2, 3 hoặc 4, trong đó các gốc aryl có thể được thế;

trong đó, hợp chất có công thức (I) này chứa ít nhất một nhóm anion.

Tốt hơn là, R^1 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là hydro hoặc SO_2Y.

Tốt hơn là, R^2 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là hydro, sulfo hoặc $-NHCH_2CH_2OH$.

Tốt hơn là, R^3 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là hydro, C_1-C_4-alkyl, đặc biệt là metyl, hoặc C_1-C_4-alkoxy, đặc biệt là metoxy.

Tốt hơn là, R^4 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là hydro, C_1-C_4-alkyl, đặc biệt là metyl, hoặc C_1-C_4-alkoxy, đặc biệt là metoxy.

Tốt hơn là, R^7 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là hydro hoặc C_1-C_4-alkyl, đặc biệt là metyl.

Tốt hơn là, R^8 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là $-(CH_2)_n$ phenyl được thế hoặc không được thế hoặc $-(CH_2)_n$ naphtyl được thế hoặc không được thế với n = 1, 2, 3 hoặc 4,

đặc biệt là nhóm $-(CH_2)_{1\text{-}2}$ phenyl hoặc nhóm $-(CH_2)_{1\text{-}2}$ phenyl trong đó gốc phenyl là được thế bằng nhóm sulfo hoặc bằng nhóm nitro.

Rất đặc biệt được ưu tiên đối với R^8 là benzyl hoặc $-CH_2$-phenylensulfo.

Tốt hơn là, R^9 trong thuốc nhuộm có công thức (I) theo sáng chế là C_1-C_4-alkyl, đặc biệt là metyl hoặc etyl.

Tốt hơn là, hợp chất có công thức (I) mang ít nhất một phần tử thế anion, 1, 2 hoặc 3 phần tử thế anion, tốt hơn nữa là từ 2 phần tử thế anion.

Các nhóm sulfo là phần tử thế anion được ưu tiên.

Hợp chất có công thức (I) được ưu tiên có 1, 2 hoặc 3, tốt nhất là từ 2 nhóm sulfo.

Tốt hơn là, aryl là phenyl hoặc naphtyl.

Các phần tử thế thuộc nhóm C_3-C_6-alkyl mạch nhánh hoặc nhóm C_1-C_6-alkyl không phân nhánh và các nhóm C_1-C_6-alkoxy không phân nhánh hoặc các nhóm C_3-C_6-alkoxy mạch nhánh tốt hơn là nhóm hydroxyl hoặc nhóm xyano.

Metyl, etyl, propyl, metoxy và etoxy là alkyl/alkoxy được ưu tiên trong hợp chất có công thức (I) được ưu tiên. Metyl, etyl và metoxy là được ưu tiên một cách rất đặc biệt.

Trong hợp chất có công thức (I) đặc biệt được ưu tiên

R^1 là hydro hoặc SO_2Y,

Y là nhóm hydroxyl hoặc hydroxyetyl,

R^2 là hydro, SO_2Y hoặc $-NHCH_2CH_2OH$,

mỗi R^3 và R^4 độc lập là hydro, metyl hoặc metoxy;

R^5 là hydro hoặc sulfo,

R^6 là hydro hoặc sulfo,

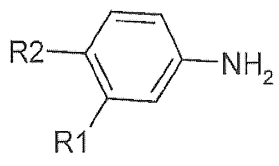
với điều kiện rằng R^5 và R^6 không đồng thời là sulfo;

R^7 là hydro hoặc metyl;

R^8 là C_1-C_2-alkylenphenyl hoặc C_1-C_2-alkylenphenylen sulfo;

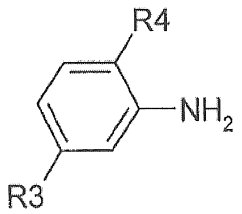
R^9 là metyl hoặc etyl.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình điều chế hợp chất có công thức (I), bao gồm bước trong đó hợp chất có công thức (II):



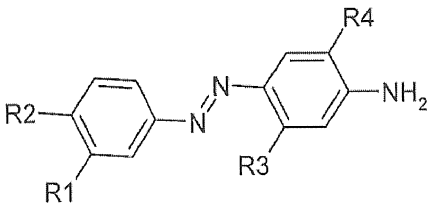
(II)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (III),



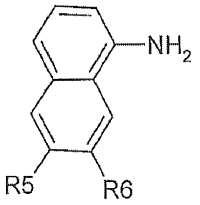
(III)

amin thu được có công thức (IV):



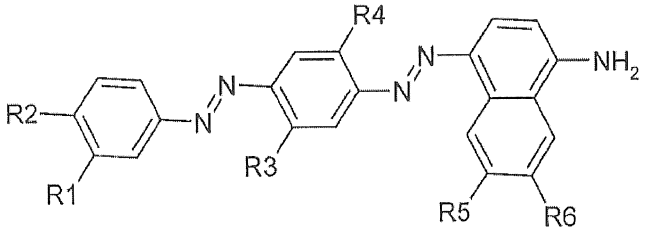
(IV)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (V):



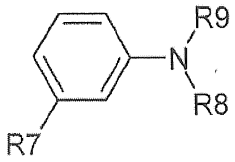
(V)

và amin thu được có công thức (VI):



(VI)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (VII)



(VII).

Mô tả chi tiết sáng chế

Các điều kiện diazo hoá và cặp đôi có thể được chọn theo cách tương tự với các phản ứng diazo hoá và cặp đôi thông thường.

Đối với quá trình diazo hoá, ví dụ, amin cụ thể được làm lạnh đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 10°C, tốt hơn là đến từ 0 đến 5°C và được diazo hoá bằng cách bổ sung axit nitrosylsulfuric hoặc natri nitrit vào. Sau đó, amin được diazo hoá được cho phản ứng với thành phần cặp đôi tương ứng, tốt hơn là dung dịch trong nước.

Thuốc nhuộm có công thức (I) có thể được tách từ môi trường phản ứng bằng các quy trình thông thường, ví dụ bằng cách tạo muối với muối kim loại kiềm, lọc và sấy khô, nếu thích hợp dưới áp suất giảm và ở nhiệt độ cao.

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

Việc loại bỏ các muối không mong muốn và sản phẩm phụ tổng hợp và việc loại bỏ một phần của nước ra khỏi dung dịch thuốc nhuộm thô có thể được thực hiện bằng các màng bán thấm bằng cách áp dụng áp suất, nhờ đó thu được thuốc nhuộm mà

không có các muối không mong muốn và sản phẩm phụ tổng hợp ở dạng dung dịch và nếu cần, ở dạng rắn theo cách thông thường.

Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng là đặc biệt thích hợp để nhuộm hoặc in vật liệu dạng sợi gồm có polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp theo sắc thái từ màu tím đến màu đen. Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng là thích hợp để tạo ra mực in phun và để sử dụng mực in phun này để in vật liệu dạng sợi gồm có polyamit tự nhiên hoặc tổng hợp hoặc xenluloza (giấy chẳng hạn).

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

Việc nhuộm được thực hiện như các quy trình đã biết. Sự ưu tiên được đưa ra để nhuộm trong quy trình xả ở nhiệt độ từ 30 đến 140°C, tốt hơn nữa là từ 80 đến 120°C và tốt nhất là ở nhiệt độ từ 80 đến 100°C, và ở tỷ lệ chất lỏng nằm trong khoảng từ 3:1 đến 40:1.

Chất nền được nhuộm có thể có mặt ở dạng sợi, vải dệt, vải dệt kim dạng hình vòng hoặc tấm thảm chẳng hạn. Việc nhuộm theo cách hợp thời trang cũng có thể được thực hiện một cách mỹ mãn trên chất nền mềm, các ví dụ là len lông cừu, casomia, alpaca và vải nỉ angora. Thuốc nhuộm của sáng chế là đặc biệt hữu ích để nhuộm các sợi mảnh mịn (vi sợi).

Thuốc nhuộm theo sáng chế và muối của chúng là tương thích ở mức cao với các thuốc nhuộm có tính axit đã biết. Do đó, thuốc nhuộm có công thức (I), muối của chúng hoặc hỗn hợp có thể được sử dụng đơn lẻ trong quy trình nhuộm hoặc in hoặc làm thành phần trong chế phẩm nhuộm hoặc in sắc thái tổ hợp cùng với các thuốc nhuộm axit khác của cùng một nhóm, nghĩa là với các thuốc nhuộm axit có các đặc tính nhuộm so sánh được, như ví dụ các đặc độ bền và tốc độ hút từ dung dịch nhuộm vào chất nền. Thuốc nhuộm của sáng chế có thể được sử dụng cụ thể là cùng với một

số thuốc nhuộm khác có nhóm mang màu thích hợp. Tỷ lệ trong đó, thuốc nhuộm có mặt trong chế phẩm thuốc nhuộm hoặc in sắc thái tổ hợp được lệnh bởi màu sắc muốn thu được.

Các thuốc nhuộm mới có công thức (I), như được xác định trên đây, là rất hữu ích để nhuộm các polyamit tự nhiên và tổng hợp, nghĩa là len, tơ và tất cả các loại ni lông, đối với mỗi vật liệu trong số chúng có thể thu được việc nhuộm có mức độ bền ở mức cao, đặc biệt là độ bền ánh sáng tốt và độ bền ướt tốt (giặt, mồ hôi kiềm). Thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng có tốc độ xả ở mức cao. Khả năng của thuốc nhuộm có công thức (I) và muối của chúng để tạo hình cũng rất tốt. Việc nhuộm đối với sắc thái trên chất nền được nhận dạng là chất lượng nổi bật. Hơn nữa, tất cả việc nhuộm có màu sắc không đổi dưới ánh sáng nhân tạo. Hơn nữa, độ bền màu đối với việc chưng hấp và luộc là tốt.

Một thuận lợi quyết định của các thuốc nhuộm mới là chúng không chứa kim loại và tạo ra việc nhuộm rất đều màu.

Các hợp chất theo sáng chế có thể được sử dụng làm thuốc nhuộm riêng rẽ hoặc ngoài ra, do tính tương thích tốt của chúng, làm thành phần tổ hợp với các thuốc nhuộm khác thuộc cùng nhóm có các đặc tính nhuộm tương thích, ví dụ xét đến độ bền nói chung, giá trị xả, v.v.. Việc nhuộm sắc thái tổ hợp thu được có độ bền tương tự với việc nhuộm bằng từng thuốc nhuộm.

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

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

Thành phần màu xanh lam có thể, như được mô tả trên đây, gồm có thành phần đơn lẻ hoặc hỗn hợp gồm các thành phần riêng rẽ có màu xanh lam khác nhau có công thức (I). Được ưu tiên là các tổ hợp bộ đôi và bộ ba.

Ví dụ thực hiện sáng chế

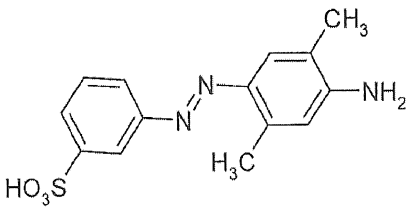
Trong các ví dụ sau đây, các phần và tỷ lệ phần trăm là theo trọng lượng và nhiệt độ được thông báo theo độ bách phân.

Ví dụ điều chế 1

Đưa 34,6 phần axit 1-aminobenzen-3-sulfonic vào hỗn hợp gồm 100 phần nước đá và 25 phần thể tích của axit clohydric nồng độ khoảng 30% trong nước và khuấy trong khoảng 30 phút. Sau đó, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 5°C, thêm nhỏ giọt 35 phần thể tích của dung dịch natri nitrit nồng độ 40% vào trong 30 phút. Nhiệt độ được duy trì ở từ 0 đến 5°C trong khi bổ sung nước đá. Sau khi quá trình diazo hoá kết thúc, phá huỷ lượng dư natri nitrit bằng axit amidosulfonic.

Tạo huyền phù gồm 24,6 phần p-xyliden trong 300 phần nước. Điều chỉnh huyền phù này đến độ pH từ 9 đến 9,5 bằng natri cacbonat. Sau đó, thêm huyền phù diazo vào trong thời gian 30 phút trong khi khuấy mạnh. Trong khi bổ sung, độ pH được duy trì ở khoảng 9 bằng cách bổ sung định lượng dung dịch natri cacbonat.

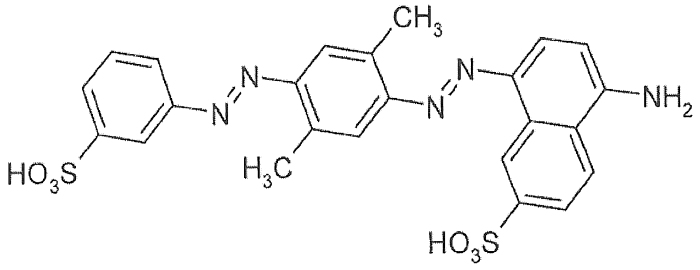
Sau khi phản ứng cặp đôi kết thúc, thêm 50 phần thể tích axit clohydric nồng độ khoảng 30% trong nước vào và khuấy trong khoảng 30 phút. Hợp chất thu được có công thức:



(VII)

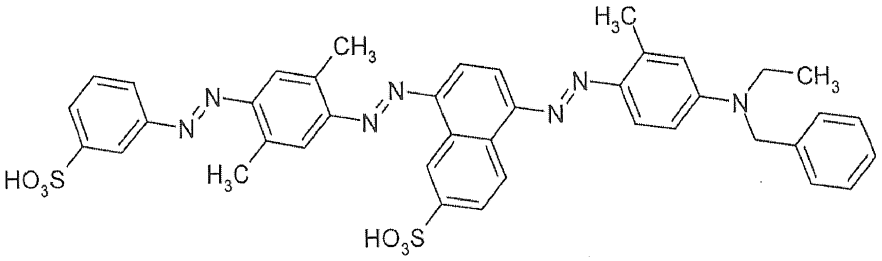
được tạo muối bằng natri clorua, lọc bỏ và sấy khô ở 50°C dưới áp suất giảm.

Trộn huyền phù chứa 44,7 phần axit 1-aminonaphthalen-6-sulfonic trong 250 phần nước với dung dịch muối diazo được tạo ra theo cách thông thường từ 44,7 phần hợp chất amino azo (VII) và 56,5 phần thể tích dung dịch natri nitrit 40% ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 5°C. Sau khi việc cặp đôi kết thúc, thuốc nhuộm amino thu được có công thức:



(VIII)

được để trong huyền phù và diazo hoá lại lần nữa như được mô tả trên đây. Do đó, dung dịch muối diazon thu được được bổ sung trong 30 phút vào dung dịch chứa 49,6 phần 3-N-etyl-N-benzylamino-1-metylbenzen trong 150 phần thể tích nước trong khi khuấy. Trong khi bổ sung, độ pH được duy trì trong khoảng từ 4 đến 4,5 bằng cách bổ sung định lượng dung dịch natri cacbonat vào. Sau khi phản ứng cặp đôi kết thúc, độ pH được điều chỉnh đến khoảng 7,5 và thuốc nhuộm thu được có công thức:

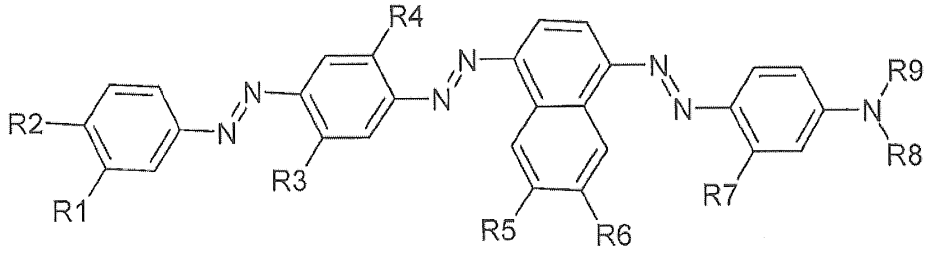


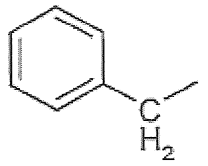
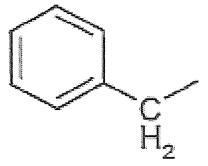
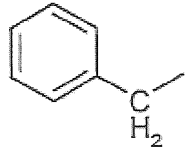
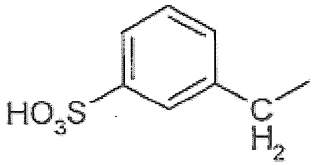
được tạo muối với natri clorua, lọc bỏ và sấy khô ở 50°C ở áp suất giảm. Đối với len và đặc biệt là đối với sợi polyamit, nó tạo ra việc nhuộm màu xanh lam có các đặc độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt (lambda(max) (λ_{max}) = 593nm).

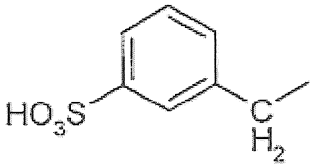
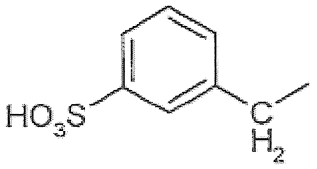
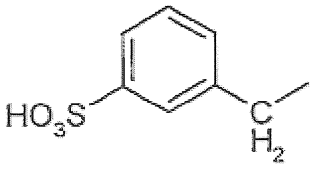
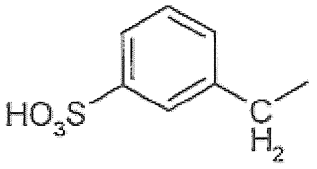
Các ví dụ điều chế từ 2 đến 60

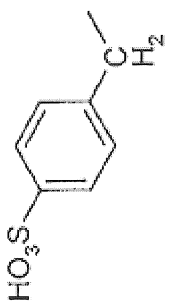
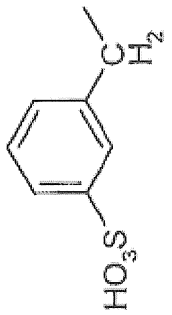
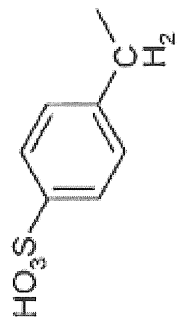
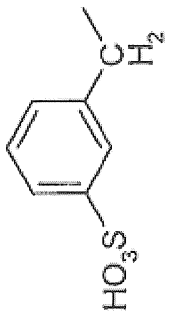
Bảng sau đây chứa thuốc nhuộm được tạo ra theo cách tương tự với phương pháp được mô tả trong ví dụ điều chế 1 bằng cách sử dụng các nguyên liệu khởi đầu

tương ứng. Các thuốc nhuộm này tạo ra việc nhuộm màu xanh lam đối với sợi polyamit và len có tính bề ánh sáng và bền ẩm rất tốt.



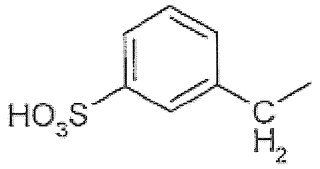
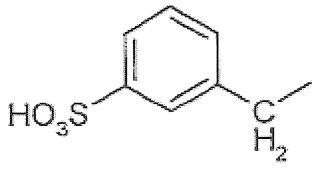
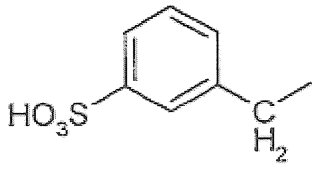
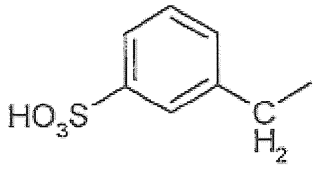
Ví dụ điều chế	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	λ_{max}
2	$-SO_3H$	H	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Et	592
3	H	$-SO_3H$	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Et	585
4	H	$-SO_3H$	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Et	596
5	H	$-SO_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Et	594

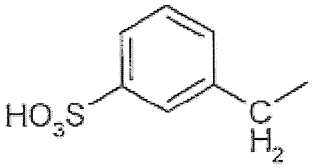
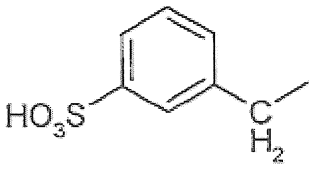
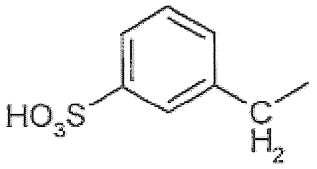
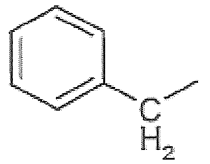
6	H	$-SO_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Et	594
7	$-SO_2CH_2CH_2OH$	H	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Et	596
8	$-SO_2CH_2CH_2OH$	H	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Et	595
9	$-SO_3H$	H	Me	Me	H	H	Me		Et	594

10	-SO_3H	H	Me	Me	H	H	Me		Et	590
11	H	-SO_3H	Me	Me	H	H	Me		Et	588
12	H	-SO_3H	Me	Me	H	H	Me		Et	597
13	-SO_3H	H	Me	Me	H	H	H		Et	593

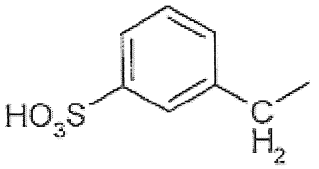
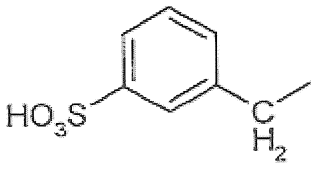
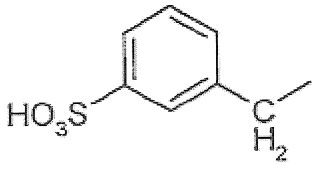
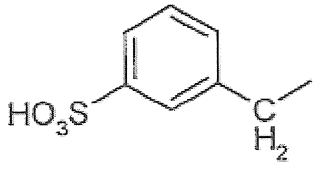
14	$-SO_3H$	H	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Me	592
15	$-SO_3H$	H	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Me	597
16	H	$-SO_3H$	H	H	H	$-SO_3H$	Me		Et	596
17	H	$-SO_3H$	H	H	$-SO_3H$	H	Me		Et	589

18	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me	Et	592
19	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	H	Et	590
20	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me	Et	595
21	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	H	Et	596

22	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Et	587
23	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	H		Et	589
24	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Et	588
25	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	H		Et	588

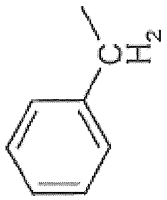
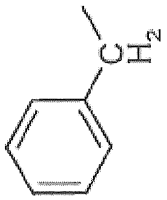
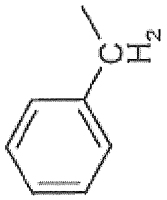
26	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	Me		Me	591
27	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	$-SO_3H$	H	H		Me	592
28	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	Me	H	$-SO_3H$	Me		Me	592
29	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	$-SO_3H$	H	Me		Et	599

30	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	$-SO_3H$	H		Et	598
31	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	H	$-SO_3H$	Me		Et	601
32	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	H	$-SO_3H$	H		Et	602
33	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	$-SO_3H$	H	Me		Et	594

34	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	$-SO_3H$	H	H		Et	592
35	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	H	$-SO_3H$	Me		Et	589
36	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	Me	-OMe	H	$-SO_3H$	H		Et	592
37	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	-OMe	$-SO_3H$	H	Me		Et	591

38	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	-OMe	$-SO_3H$	H		Et	588
39	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	-OMe	H	$-SO_3H$		Et	587
40	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	-OMe	H	$-SO_3H$		Et	588
41	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	-OMe	$-SO_3H$	H		Me	596

42	$-SO_2CH_2CH_2OH$	$-NH_2CH_2CH_2CH_2OH$	-OMe	H	$-SO_3H$	Me		Me	594
43		H	Me	-OMe	$-SO_3H$	Me		Et	588
44		H	Me	-OMe	$-SO_3H$	Me		Et	590
45		$-SO_3H$	Me	-OMe	H	$-SO_3H$		Et	589

46	H	-SO_3H	Me	-OMe	-SO_3H	H	Me		Et	588
47	-SO_3H	H	-OMe	-OMe	H	-SO_3H	Me		Et	593
48	-SO_3H	H	-OMe	-OMe	-SO_3H	H	Me		Et	591
49	H	-SO_3H	-OMe	-OMe	H	-SO_3H	Me		Et	592

50	H	-SO_3H	-OMe	-SO_3H	H	Me		Et	596
51	H	-SO_3H	Me	-OMe	H	Me		Et	589
52	H	-SO_3H	-OMe	-OMe	H	Me		Et	587
53	-SO_3H	H	Me	Me	-SO_3H	Me		Et	586

54	H	-SO_3H	Me	Me	H	-SO_3H	Et	589
55	H	-SO_3H	Me	Me	-SO_3H	H	Et	592
56	-SO_3H	H	Me	Me	H	-SO_3H	Et	595
57	-SO_3H	H	Me	Me	H	-SO_3H	Et	594

58	H	-SO_3H	Me	Me	H	-SO_3H		Et	590
59	H	-SO_3H	Me	Me	-SO_3H	H		Et	592
60	-SO_3H	H	Me	Me	-SO_3H	H		Et	593

Ví dụ sử dụng A

Dung dịch nhuộm ở 40°C, gồm có 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu mà được tạo thành chủ yếu từ amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực đối với thuốc nhuộm, 0,25 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1 và được điều chỉnh đến độ pH=5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% trong nước được cho vào với 100 phần vải ni lông 6. Sau 10 phút ở 40°C, gia nhiệt dung dịch nhuộm đến 98°C ở tốc độ 1°C/phút và sau đó để ở nhiệt độ sôi trong thời gian từ 45 đến 60 phút. Sau đó, làm mát hỗn hợp đến 70°C trong 15 phút. Tách thuốc nhuộm ra khỏi bể, rửa bằng nước nóng và sau đó bằng nước lạnh và sấy khô. Kết quả thu được là việc nhuộm polyamit có màu xanh lam có độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng B

Dung dịch nhuộm ở 40°C, gồm có 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu mà được tạo thành chủ yếu từ amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và mà có ái lực đối với thuốc nhuộm, 0,3 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1 và được điều chỉnh đến độ pH=5,5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được cho vào với 100 phần vải ni lông 6,6. Sau 10 phút ở 40°C, gia nhiệt dung dịch nhuộm đến 120°C ở tốc độ 1,5°C/phút và sau đó để ở nhiệt độ này trong từ 15 đến 25 phút. Sau đó, làm mát hỗn hợp đến 70°C trong 25 phút. Tách thuốc nhuộm ra khỏi dung dịch nhuộm, rửa bằng nước nóng và sau đó bằng nước lạnh và sấy khô. Kết quả thu được là việc nhuộm polyamit có màu xanh lam có độ tốt và có độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng C

Dung dịch nhuộm ở 40°C, gồm có 4000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu lưỡng tính yếu mà được tạo thành chủ yếu từ amit của axit béo được sulfat hoá, etoxyl hoá và mà có ái lực đối với thuốc nhuộm, 0,4 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1 và được điều chỉnh đến độ pH=5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được cho vào với 100 phần vải len. Sau 10 phút ở 40°C, gia nhiệt dung dịch nhuộm đến nhiệt độ sôi ở tốc độ 1°C/phút và sau đó để ở nhiệt độ sôi trong từ 40 đến 60 phút. Sau đó, làm mát

hỗn hợp đến 70°C trong 20 phút. Tách thuốc nhuộm ra khỏi bể, rửa bằng nước nóng và sau đó bằng nước lạnh và sấy khô. Kết quả thu được là việc nhuộm len màu xanh lam có độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng D

100 phần vật liệu ni lông 6 dùng để dệt được ngâm nhuộm với chất lỏng 50°C gồm có:

40 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1,

100 phần ure,

20 phần chất làm ổn định không ion được tạo thành chủ yếu từ butyldiglycol,

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

10 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu mà được tạo thành chủ yếu từ amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực đối với thuốc nhuộm, và

từ 810 đến 815 phần nước (để làm đủ đến 1000 phần chất lỏng đệm).

Do đó, vật liệu được làm thấm được lăn trên và để cho dừng trong buồng hơi nước trong các điều kiện hơi nước bão hoà ở từ 85 đến 98°C trong thời gian từ 3 đến 6 giờ để cố định. Sau đó, thuốc nhuộm được rửa nhẹ bằng nước nóng và lạnh và sấy khô. Kết quả thu được là việc nhuộm ni lông màu xanh lam có độ đều màu tốt ở từng tấm và độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt.

Ví dụ sử dụng E

Vật liệu dạng tấm cắt vải dệt gồm có ni lông 6 và có vải nền tổng hợp được ngâm nhuộm với chất lỏng chứa/1000 phần

1 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1

4 phần chất hồ có bán sẵn trên thị trường được tạo thành chủ yếu từ bột carob ete

2 phần sản phẩm cộng etylen oxit không ion của alkylphenol bậc cao

1 phần axit axetic 60%.

Quá trình này tiếp theo bằng cách in bằng bột nhão chứa các thành phần sau đây/1000 phần:

20 phần alkylamin béo được alkoxyl hoá có bán sẵn trên thị trường

20 phần chất hồ có bán sẵn trên thị trường được tạo thành chủ yếu từ bột carob ete.

Việc in được cố định trong 6 phút trong hơi nước bão hoà ở 100°C, rửa và sấy khô. Kết quả thu được là vật liệu phủ được tạo màu ở mức cao có mẫu màu xanh lam và màu trắng.

Ví dụ sử dụng F

Dung dịch nhuộm ở 40°C gồm có 2000 phần nước, 1 phần chất làm đều màu có hoạt tính cation yếu mà được tạo thành chủ yếu từ amit của axit béo aminopropyl được etoxyl hoá và có ái lực đối với thuốc nhuộm, 0,2 phần thuốc nhuộm màu đỏ của Ví dụ 8 của công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2002/46318, 1,5 phần chế phẩm có bán sẵn trên thị trường của C.I. Acid Yellow 236 (Nylosan Yellow F-L) và 0,5 phần thuốc nhuộm màu xanh lam của Ví dụ điều chế 1 của sáng chế mà được điều chỉnh đến độ pH=5 bằng từ 1 đến 2 phần axit axetic 40% được cho vào với 100 phần vải dệt ni lông 6,6. Sau 10 phút ở 40°C, gia nhiệt dung dịch nhuộm đến 98°C ở tốc độ 1°C/phút và sau đó để ở nhiệt độ sôi trong 45 đến 60 phút. Quy trình này được tiếp theo bằng cách làm mát đến 70°C trong 15 phút. Tách thuốc nhuộm ra khỏi bể, rửa bằng nước nóng và sau đó bằng nước lạnh và sấy khô. Kết quả thu được là việc nhuộm polyamit màu xám ở mức cao có độ bền ánh sáng và bền ẩm tốt.

Các ví dụ sử dụng từ A đến F cũng được thực hiện với thuốc nhuộm từ 2 đến 60 và thu được các kết quả tương tự.

Ví dụ sử dụng G

3 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 3 được hoà tan trong 82 phần nước được khử khoáng và 15 phần dietylen glycol ở 60°C. Làm mát đến nhiệt độ trong

phòng thu được mực in màu xanh lam mà rất thích hợp để in phun mực lên giấy hoặc polyamit và vải dệt len.

Ví dụ sử dụng G cũng được thực hiện với các thuốc nhuộm 1, 2 và từ 4 đến 60 và thu được các kết quả tương tự.

Ví dụ sử dụng H

Gia nhiệt dung dịch nhuộm gồm có 1000 phần nước, 80 phần muối Glauber được nung khô, 1 phần natri nitrobenzen-3-sulfonat và 1 phần thuốc nhuộm từ Ví dụ điều chế 1 đến 80°C trong khoảng 10 phút. Sau đó, thêm 100 phần bông được ngâm kiềm vào. Quy trình này được tiếp theo bằng cách nhuộm ở 80°C trong 5 phút và sau đó gia nhiệt đến 95°C trong khoảng 15 phút. Sau 10 phút ở 95°C, thêm 3 phần natri cacbonat vào, tiếp theo 7 phần natri cacbonat sau 20 phút và 10 phần natri cacbonat nữa sau 30 phút ở 95°C. Tiếp theo, tiếp tục nhuộm ở 95°C trong 60 phút. Sau đó, tách vật liệu được nhuộm ra khỏi dung dịch nhuộm và tiến hành rửa nước được khử khoáng trong 3 phút. Quy trình này được tiếp theo bằng hai lần rửa riêng biệt trong 10 phút trong 5000 phần nước được khử khoáng đang sôi và tiếp theo tiến hành rửa trong nước được khử khoáng ở 60°C trong 3 phút và bằng nước máy lạnh trong một phút. Việc sấy khô cho phép việc nhuộm bông màu xam nổi bật có độ bền tốt.

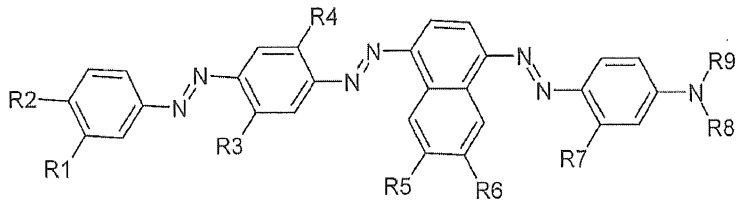
Ví dụ sử dụng J

Hoà tan 0,2 phần thuốc nhuộm của Ví dụ điều chế 1 trong 100 phần nước nóng và làm mát dung dịch đến nhiệt độ trong phòng. Thêm dung dịch này vào 100 phần bột nhão sulfit được tẩy tráng về mặt hoá học được tạo hình trong 2000 phần nước trong thùng đánh hồ. Sau 15 phút trộn, định cỡ vật liệu bằng kích cỡ nhựa và nhôm sulfat theo cách thông thường. Giấy được tạo ra từ vật liệu này có sắc thái màu xanh lam với độ bền ướt tốt.

Các ví dụ sử dụng H và J cũng được thực hiện với thuốc nhuộm từ 2 đến 60 và cho các kết quả tương tự.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức chung (I):



(I)

và hỗn hợp của nó

trong đó:

R^1 là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế, hoặc SO_2Y,

R^2 là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế, hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế, sulfo, SO_2Y hoặc

$-NHCH_2CH_2OH$,

Y là nhóm hydroxyl hoặc hydroxyetyl,

R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế, C_1-C_6-alkoxy không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkoxy phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkoxy không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkoxy phân nhánh được thế,

R^5 là hydro hoặc sulfo,

R^6 là hydro hoặc sulfo,

R^7 là hydro, C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế,

R^8 và R^9 độc lập với nhau là C_1-C_6-alkyl không phân nhánh không được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh không được thế hoặc C_1-C_6-alkyl không phân nhánh được thế hoặc C_3-C_6-alkyl phân nhánh được thế, hoặc aryl, hoặc

$-(CH_2)_n$-aryl với n = 1, 2, 3 hoặc 4, trong đó các gốc aryl có thể được thế;

trong đó, hợp chất có công thức (I) này chứa ít nhất một nhóm anion.

2. Hợp chất theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, ít nhất một nhóm anion là 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 2, nhóm sulfo.

3. Hợp chất theo điểm 1 hoặc 2, đặc trưng ở chỗ, R^1 là hydro hoặc SO_2Y.

4. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, đặc trưng ở chỗ, R^2 là hydro, sulfo hoặc $-NHCH_2CH_2OH$.

5. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, đặc trưng ở chỗ, R^3 là hydro hoặc C_1-C_4-alkyl.

6. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, đặc trưng ở chỗ, R^4 là hydro hoặc C_1-C_4-alkyl.

7. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, đặc trưng ở chỗ, R^7 là hydro hoặc C_1-C_4-alkyl.

8. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, đặc trưng ở chỗ, R^8 là

$-(CH_2)_n$-phenyl được thế hoặc không được thế hoặc $-(CH_2)_n$-naphtyl được thế hoặc không được thế với n = 1, 2, 3 hoặc 4.

9. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, đặc trưng ở chỗ, R^9 là

C_1-C_4-alkyl.

10. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, đặc trưng ở chỗ, R^8 là nhóm -$(CH_2)_{1-2}$-phenyl hoặc nhóm -$(CH_2)_{1-2}$-phenyl trong đó gốc phenyl được thế bằng nhóm sulfo hoặc bằng nhóm nitro.

11. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, được đặc trưng ở chỗ,

R^1 là hydro hoặc SO_2Y,

Y là nhóm hydroxyl hoặc hydroxyetyl,

R^2 là hydro, SO_2Y hoặc -$NHCH_2CH_2OH$,

R^3 và R^4 độc lập với nhau là hydro, metyl hoặc metoxy;

R^5 là hydro hoặc sulfo,

R^6 là hydro hoặc sulfo,

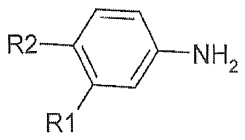
trong đó R^5 và R^6 không đồng thời là sulfo;

R^7 là hydro hoặc metyl;

R^8 là C_1-C_2-alkylen-phenyl hoặc C_1-C_2-alkylen-phenylen-sulfo;

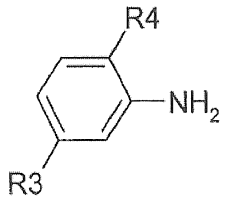
R^9 là metyl hoặc etyl.

12. Quy trình điều chế hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, đặc trưng ở chỗ, hợp chất có công thức (II):



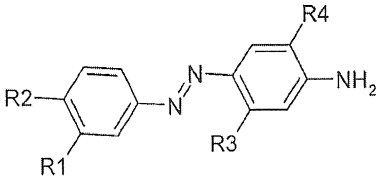
(II)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (III),



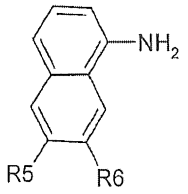
(III)

amin thu được có công thức (IV):



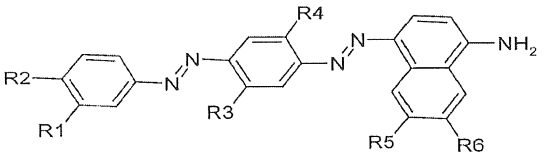
(IV)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (V):



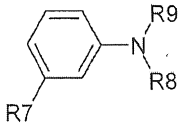
(V)

và amin thu được có công thức (VI):



(VI)

được diazo hoá và được cặp đôi với một đương lượng của hợp chất có công thức (VII):



(VII)

trong đó, R^1 đến R^9 là như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.